



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG  
sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu**

**Jerre Cristiano Alves dos Santos**

**São Cristóvão**

**Sergipe-Brasil**

**2016**

**Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG  
sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu**

**Jerre Cristiano Alves dos Santos**

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de  
Pós-Graduação em Física da Universidade  
Federal de Sergipe para a obtenção do título de  
Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

**São Cristóvão**

**Sergipe-Brasil**

**2016**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE


Núcleo de Pós-Graduação em Física

***“Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu”***

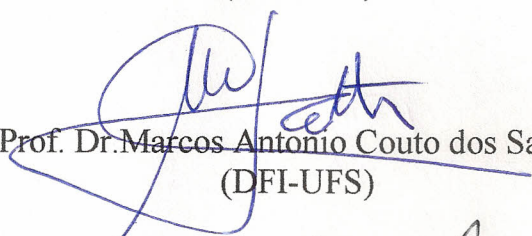
por

Jerre Cristiano Alves dos Santos

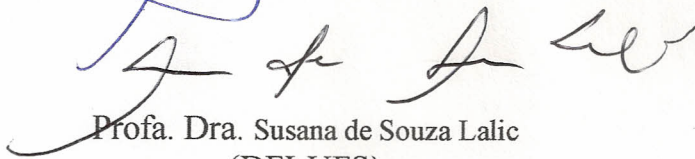
Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e seis de fevereiro do ano dois mil e dezesseis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



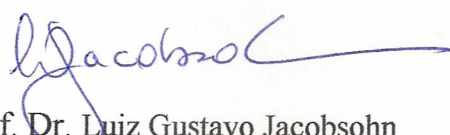
Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva  
(DFI-UFS)



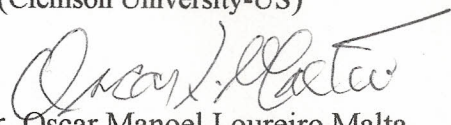
Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos  
(DFI-UFS)



Profa. Dra. Susana de Souza Lalic  
(DFI-UFS)



Prof. Dr. Luiz Gustavo Jacobsohn  
(Clemson University-US)



Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta  
(DQF-UFPE)

## ***Agradecimentos***

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação presente, participativa e competente e também pela confiança.

À minha mãe Elisabete, à minha irmã Crislaine e ao meu irmão Igor por todo o incentivo.

À minha namorada Fabiana pela paciência, carinho e apoio.

Aos Professores do DFI/UFS que contribuíram para minha formação, em especial aos professores Mário, Zélia, Marcos Couto, Joatan, Luciara e Marcos Vinícius.

Aos amigos da sala 17b, Thiago Xavier, Luiza, Raimundo, João, Pedro, Marcão e Guilherme pelos vários momentos de descontração.

Ao nosso grupo de pesquisa: David, Eliane, Natalilian, Ylla, Deyvid, Marcelo, Tiago, por toda a ajuda.

Aos demais amigos do DFI: Claudiane, Adriano, Thiago Targino, Manassés, Yuri ..... que estiveram presente em todos os momentos e principalmente na hora do almoço no RESUN.

Gostaria de agradecer também à Maria, ao Danilo e à Daniela pela ajuda com algumas medidas.

Ao professor Luiz da Universidade de Clemson pelas sugestões.

À Universidade Federal de Sergipe pela infraestrutura disponível.

Ao CNPq, CAPES e FAPITEC pelo suporte financeiro.

Ao LNLS, IPEN e a Universidade de Clemson onde foram realizadas algumas medidas.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para realização deste trabalho.



## Resumo

Neste trabalho foram produzidas cerâmicas de YAG através da técnica de sinterização a laser com diferentes concentrações de íons de Ce, Tb e Eu, visando o estudo de suas propriedades estruturais e ópticas. Os pós de YAG foram produzidos pelo método dos precursores poliméricos e a sinterização do YAG foi realizada usando um laser de CO<sub>2</sub> como fonte de calor. Para caracterização das amostras foram feitas medidas de análise térmica diferencial, termogravimetria, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e absorção de raios X. As medidas ópticas foram realizadas através das técnicas de transmitância, fotoluminescência, radioluminescência e termoluminescência. Inicialmente foram obtidas amostras de YAG dopadas com cério, porém estas apresentaram fase espúria. A partir dessas amostras foi feito um estudo da sinterização a laser o que possibilitou estabelecer uma rota de sinterização para a sequência do trabalho. Em seguida foram obtidas amostras com fase única usando diferentes concentrações de Ce, Tb e Eu. No processo de sinterização a laser foi devolvido um porta-amostra (base) que permitiu a obtenção de cerâmicas com boa homogeneidade entre o centro e a borda e consequentemente alta densidade relativa. Através das medidas de fotoluminescência vimos que houve a emissão característica dos íons dopantes. Entretanto, as amostras dopadas com európio apresentaram a presença de Eu<sup>2+</sup> como confirmado por medidas de XANES. Este fato foi atribuído ao processo de sinterização utilizado que possibilitou a redução do Eu<sup>3+</sup> para o Eu<sup>2+</sup>. Os espectros radioluminescentes mostraram também a emissão característica dos íons ativadores. As curvas de emissão TL das amostras mostraram que com o aumento da concentração de dopante houve uma diminuição na quantidade de defeitos responsáveis pela emissão TL e, consequentemente, foi observado uma maior emissão radioluminescente com a concentração de Tb e Eu. Além disso, o fenômeno de *quenching* com o aumento da concentração nas amostras dopadas com cério mostrou que não houve relação direta com a captura de cargas que contribuíram para o fenômeno termoluminescente. A análise do espectro de EXAFS mostrou que houve uma diminuição na distância entre o Eu e seus primeiros vizinhos com o aumento da concentração de Eu possivelmente relacionado com o rápido resfriamento durante a sinterização.

**Palavras-chave:** sinterização a laser, cerâmicas, YAG, luminescência, terras raras.

## Abstract

In this work, YAG ceramics were produced by the laser sintering technique with different dopant concentrations of Ce, Tb and Eu aiming the study of their structural and optical properties. The precursor powders were synthesized by the polymeric precursor method and the sintering of YAG was performed using a CO<sub>2</sub> laser as a heat source. In order to characterize the samples, differential thermal analysis measurements, thermogravimetry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray absorption were made. The optical measurements were performed by transmittance, photoluminescence, radioluminescence and thermoluminescence techniques. Initially, Ce-doped YAG samples presented a spurious phase. From these samples, a study of laser sintering was made, which allowed to establish a sintering route to the sequence of the work. Then, samples were obtained with different concentrations of Ce, Tb, and Eu presenting single phase. In laser sintering process a sample holder (base) was developed and allowed obtaining ceramics with good uniformity between center and edge of the ceramics and high relative density. The photoluminescence measurements exhibit the characteristic emission of the dopants. However, the europium doped samples showed the presence of Eu<sup>2+</sup>, as confirmed by XANES measurements. This fact was attributed to the sintering process that allowed the reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup>. The radioluminescent spectra also showed the characteristic emission of the activators ions. The TL curves of the samples showed that increasing dopant concentration there was a decrease in the number of defects responsible for the TL emission, and as consequence, a higher radioluminescent emission was observed with the increasing of the concentration of Tb and Eu. Additionally, the quenching phenomenon, increasing concentration in the samples doped with cerium, showed no direct relation with the capture of charges that contributed to the thermoluminescent phenomenon. Analysis of the EXAFS spectra showed that there was a decrease in the distance between the Eu and their nearest neighbors as concentration of Eu increase. This fact was attributed to the rapid cooling rate during sintering.

**Keywords:** laser sintering, ceramics, YAG, luminescence, rare earth.

## SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas .....	xi
1 Introdução e Objetivos .....	13
1.1 Considerações Iniciais .....	13
1.2 Objetivos .....	14
1.3 Organização da tese .....	15
2 Fundamentação Teórica .....	17
2.1 Luminescência .....	17
2.2 Radioluminescência .....	18
2.3 Termoluminescência (TL) .....	19
2.3.1 Modelo de Randall-Wilkins .....	20
2.3.2 Modelo de Garlick-Gibson.....	22
2.3.3 Modelo de May-Partridge .....	23
2.4 O Laser de CO <sub>2</sub> e a Sinterização a Laser .....	24
2.5 YAG.....	26
2.6 Elementos Terras Raras .....	28
3 Técnicas Experimentais e Metodologia .....	31
3.1 Síntese .....	31
3.2 Análise térmica (DTA-TG).....	32
3.3 Sinterização.....	33
3.4 Difração de Raios X.....	35
3.5 Refinamento Rietveld .....	36
3.6 Medidas de densidade .....	38
3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	38
3.8 Espectroscopia por energia dispersiva .....	39
3.9 Fluorescência de raios X.....	40
3.10 Transmitância.....	40
3.11 Absorção de raios X.....	41
3.12 Fotoluminescência .....	43
3.13 Radioluminescência .....	44
3.14 Termoluminescência.....	45

4	Resultados .....	47
4.1	Estudo preliminar da sinterização a laser.....	47
4.1.1	Síntese .....	47
4.1.2	Sinterização a laser e caracterização microestrutural.....	50
4.1.3	Conclusões da seção.....	55
4.2	Síntese dos pós com diferentes concentrações de dopantes.....	57
4.3	Sinterização a laser e caracterização microestrutural .....	59
4.4	Caracterização óptica .....	66
4.4.1	Caracterização por transmitância .....	66
4.4.2	Caracterização Foto- e Radioluminescente.....	67
4.4.3	Caracterização Termoluminescente .....	81
4.5	Estudo estrutural por meio da técnica de Absorção de raios X .....	84
5	Conclusões .....	91
6	Sugestões para trabalhos futuros .....	94
	Referências Bibliográficas.....	96
	Anexo- Artigos científicos publicados durante o período.....	105

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Diagrama de níveis de energia mostrando os processos fluorescente (a) e fosforescente (b) [18].....	18
Figura 2.2: Representação esquemática do processo de cintilação. ....	19
Figura 2.3: Modelo do processo de emissão termoluminescente. ....	20
Figura 2.4: Esquema dos níveis de energia no laser de CO <sub>2</sub> (adaptado de [29]).....	25
Figura 2.5: Representação da estrutura cristalina do Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YAG) ( <i>Powder diffraction file</i> -PDF-33-0040).....	27
Figura 2.6: Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p e 6s do Gd <sup>+</sup> [59]. ....	29
Figura 3.1: Fluxograma da preparação do Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> pelo método Pechini. ....	32
Figura 3.2: Esquema do aparato experimental utilizado para sinterização via radiação laser. ....	34
Figura 3.3: Esquema ilustrando a difração de raios X.....	36
Figura 3.4: (a) Espectro de absorção de raios X mostrando as regiões de XANES e EXAFS [84]; (b) Esquema mostrando a onda radial associada ao fotoelétron emitido pelo átomo central e a onda retroespalhada pelos átomos vizinhos [82]. ....	42
Figura 3.5: Esquema do arranjo experimental das medidas de radioluminescência. ....	44
Figura 4.1: Curvas de análise térmica (DTA/TG) da resina precursora do YAG:Ce após secagem a 100 °C/24h. ....	47
Figura 4.2: Curvas de análise térmica (DTA/TG) do pó de YAG:Ce pré-calcinado a 600 °C/5h. ....	49
Figura 4.3: Difratoograma de raios X dos pós de YAG:Ce calcinados a 1000 °C/6h (a), 1100°C/2h (b) e os padrões do YAP (PDF-074-1334), do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PDF-83-2080) e do YAG (PDF-33-0040). ....	49
Figura 4.4: Representação da curva de densidade de potência utilizada durante o processo de sinterização a laser.....	50
Figura 4.5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da cerâmica obtida a partir do pó calcinado a (a) 1000 °C/2h e a (b) 1000 °C/6h.....	51
Figura 4.6: Imagens da superfície das cerâmicas sinterizadas usando uma taxa de (a) 0,024 W/mm <sup>2</sup> /s (Condição 3) e (b) 0,13 W/mm <sup>2</sup> /s (Condição 5).....	52
Figura 4.7: Micrografia da superfície fraturada das cerâmicas sinterizadas com patamar de (a) 30 s (densidade = 94±1 %) e (b) 90 s (densidade = 97±1 %). ....	52
Figura 4.8: Imagem da superfície das cerâmicas da região do centro e da borda antes do uso da base (a) centro e (b) borda. ....	53

Figura 4.9: (a) Foto da base, da cerâmica à verde e .....	54
Figura 4.10: (a) Imagem de MEV da cerâmica. (b) Espectro de EDS da região 1; e (c) Espectro de EDS da .....	54
Figura 4.11: Difrátogramas de raios X das cerâmicas de YAG:Ce sinterizadas a laser e os padrões do YAG (PDF-33-0040) e do $\text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF-83-2080) .....	55
Figura 4.12: Curvas de análise térmica da resina precursora do YAG:0.5Tb após secagem a 100 °C/24h. Os números indicam as três regiões de decomposição térmica. ....	57
Figura 4.13: Difrátogramas de raios X dos pós de YAG:Ce (a), YAG:Tb (b) e YAG:Eu (c) calcinados a 1000 °C/2h. ....	58
Figura 4.14: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da região fraturada (detalhe) das cerâmicas: (A) YAG:0.1Ce, (B) YAG:0.3Ce, (C) YAG:0.5Ce, (D) YAG:1Ce e (E) YAG:2Ce.....	60
Figura 4.15: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da região fraturada (detalhe) das cerâmicas: (A) YAG:0.1Tb, (B) YAG:0.3Tb, (C) YAG:0.5Tb, (D) YAG:1Tb e (E) YAG:2Tb.....	61
Figura 4.16: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da região fraturada (detalhe) das cerâmicas: (A) YAG:0.1Eu, (B) YAG:0.3Eu, (C) YAG:0.5Eu, (D) YAG:1Eu e (E) YAG:2Eu.....	62
Figura 4.17: Refinamento Rietveld das cerâmicas (a) YAG:Ce, (b) YAG:Tb e (c) YAG:Eu. ....	64
Figura 4.18: Modificação dos parâmetros de rede em função da concentração de dopante. ...	65
Figura 4.19: Transmitância das cerâmicas: (a) YAG:Ce, (b) YAG:Tb e (c) YAG:Eu. ....	66
Figura 4.20: Espectro de emissão PL das cerâmicas de YAG:Ce excitadas em 460 nm. O detalhe mostra a intensidade total integrada em função da concentração de dopante. ....	67
Figura 4.21: Espectro de emissão RL das cerâmicas de YAG:Ce. No detalhe há a intensidade total integrada em função da concentração de dopante. ....	68
Figura 4.22: Deslocamento do pico de emissão PL do YAG:Ce em função da concentração de Ce.....	69
Figura 4.23: Deslocamento do pico de emissão RL do YAG:Ce em função da concentração de Ce. ....	69
Figura 4.24: Espectro de excitação das cerâmicas de YAG dopadas com diferentes concentrações de Ce. ....	70
Figura 4.25: Espectro de emissão PL das cerâmicas YAG:0.1Tb, YAG:0.5Tb e YAG:2Tb excitadas em 323 nm. O detalhe mostra a intensidade integral total em função da concentração de dopante.....	71

Figura 4.26: Espectro de emissão RL das cerâmicas de YAG:0.1Tb, YAG:0.5Tb e YAG:2Tb. O detalhe mostra a intensidade integral total em função da concentração de dopante. ....	72
Figura 4.27: Razão entre as intensidades integradas (PL) das transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em função da concentração de Tb. ....	72
Figura 4.28: Razão entre as intensidades integradas (RL) das transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em função da concentração de Tb. ....	73
Figura 4.29: Espectro de excitação das cerâmicas de YAG:Tb. ....	74
Figura 4.30: Espectros de emissão das cerâmicas de YAG:0.1Eu, YAG:0.5Eu e YAG:2Eu com excitação em 395 nm. O detalhe (I) mostra as transições da alta ordem $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ e o detalhe (II) mostra a intensidade integral em função da concentração do dopante. ....	75
Figura 4.31: Espectro de emissão radioluminescente das cerâmicas de YAG:0.1Eu, YAG:0.5Eu e YAG:2Eu. No detalhe há a intensidade total integrada em função da concentração de $Ce^{3+}$ . ....	75
Figura 4.32: Razão integral entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . ....	77
Figura 4.33: Razão da intensidade integral entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . ....	77
Figura 4.34: Espectro de excitação das cerâmicas YAG:0.1Eu, YAG:0.5Eu e YAG:2Eu monitorando a transição em 590 nm. ....	79
Figura 4.35: Espectro de emissão do YAG:Eu excitado em 340 nm (a) e 460 nm (b). ....	80
Figura 4.36: Curva de emissão TL das cerâmicas de YAG:Ce sob taxa de aquecimento de 10 °C/s e irradiadas com 50 Gy de radiação gama. ....	82
Figura 4.37: Curva de emissão TL das cerâmicas YAG:Tb sob taxa de aquecimento de 10 °C/s e irradiadas com 5 Gy de radiação gama. ....	83
Figura 4.38: Curva de emissão TL das cerâmicas YAG:Eu sob taxa de aquecimento de 10 °C/s e irradiadas com 5 Gy de radiação gama. ....	83
Figura 4.39: Espectro XANES das amostras de YAG:Ce (a) e YAG:Tb (b). ....	85
Figura 4.40: Distribuição radial de átomos em torno do Ce (a) e do Tb (b) mostrando as primeiras esferas de coordenação. ....	86
Figura 4.41: Espectro XANES das cerâmicas de YAG:Eu (a) e distribuição radial de átomos em torno do Eu mostrando as primeiras esferas de coordenação (b). ....	88

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Relação dos precursores usados para a preparação dos pós de YAG.....	32
Tabela 4.1: Relação entre as condições de sinterização e a densidade das cerâmicas. ....	50
Tabela 4.2: Concentração de íons metálicos presentes nas amostras obtidos por EDS. ....	55
Tabela 4.3: Concentração nominal e real, obtida por XRF, dos dopantes nas amostras estudadas. .....	59
Tabela 4.4: Densidade relativa e tamanho médio de grãos das cerâmicas sinterizadas. A incerteza no tamanho médio dos grãos representa a distribuição de tamanhos com relação ao valor médio, obtido pela largura a meia altura da gaussiana ajustada no histograma de contagem versus tamanho. ....	63
Tabela 4.5: Parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento. ....	65



*Capítulo 1*  
*Introdução e objetivos*

# 1 Introdução e Objetivos

## 1.1 Considerações Iniciais

Um material luminescente é um sólido que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética emitida pelo composto está frequentemente na região do visível, porém também pode ser observada em outras regiões como infravermelho ou ultravioleta. Estes materiais consistem basicamente de uma rede hospedeira e um íon ativador que é o responsável pela emissão luminescente. Há também materiais que apresentam uma luminescência mesmo sem a presença de um ativador. Um importante exemplo deste grupo de materiais é o  $\text{CaWO}_4$  cuja luminescência tem origem dentro do grupo tetraedral  $[\text{WO}_4]^{2-}$  [1].

Dentre os diversos materiais luminescentes, o  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG), que é um material pertencente ao grupo das granadas, tem se destacado como uma das principais redes hospedeiras para os íons terras raras atuarem como ativadores. Ele apresenta estrutura cristalina cúbica o que faz com que suas propriedades ópticas sejam isotrópicas, e isso juntamente com suas boas propriedades térmicas, mecânicas e químicas o tornou um dos sistemas mais estudados para diversas aplicações em dispositivos luminescentes, tais como laser do estado sólido, cintiladores e diodo emissor de luz [2].

Na literatura, tem sido apresentados inúmeros trabalhos sobre o YAG dopado com uma grande variedade de elementos químicos, dentre eles pode-se destacar o monocrystal de YAG dopado com  $\text{Nd}^{3+}$ , que foi o primeiro dopante a ser estudado e, desde então, tem sido um dos principais meios ativo para laser do estado sólido [3]. Em 1995 Ikesue et al. [4] mostraram que cerâmicas transparentes de  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  possuem qualidade óptica comparável à do cristal, e desde então diversos trabalhos com cerâmicas de YAG têm surgido. As principais vantagens das cerâmicas, em relação aos cristais, são seu baixo custo, maior solubilidade de dopante na matriz, possibilidade de produção em larga escala e produção nos mais variados formatos [5]. Adicionalmente, muitos trabalhos têm mostrado a potencialidade de cerâmicas transparentes ou translúcidas de  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  para aplicação como cintilador e diodo emissor de luz (LED) [6,7]. Quando dopado com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  este sistema possui propriedades interessantes para aplicações em *displays* emissores de campo, painéis de plasma e tubos de raios catódicos [8, 9].

A busca por cerâmicas com boa transparência ótica tem possibilitado o desenvolvimento de métodos de sinterização cada vez mais sofisticados e caros, como por exemplo, prensagem isostática a quente, a sinterização a vácuo e a sinterização por *spark plasma*. Essa última permite a obtenção de corpos cerâmicos densos, em tempos que variam de alguns minutos a poucas horas com taxas de aquecimento de até 100 °C/min [10]. Dessa forma, permite a obtenção de cerâmicas em tempos bastante curtos e com taxas de aquecimento elevadas quando comparado

com a sinterização tradicional usando um forno resistivo. Porém, esta técnica possui o inconveniente de contaminar a amostra devido ao molde de carbono que é utilizado para sinterização [11].

Nos últimos anos a técnica de sinterização a laser tem sido empregada com sucesso para se obter materiais cerâmicos com boas propriedades elétricas e ópticas. Esta técnica permite o uso de taxas de aquecimento muito mais altas e tempos de patamar ainda mais curtos que os usados na sinterização por *spark plasma*. Na sinterização a laser, um laser, tipicamente de CO<sub>2</sub>, é utilizado como principal fonte de aquecimento. As principais vantagens desse método são: a rapidez no processamento; a possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento; a não utilização de cadinhos, diminuindo assim o risco de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão [12,13]. Adicionalmente, modificações nas propriedades de alguns materiais têm sido reportadas na literatura devido a utilização do laser de CO<sub>2</sub> no processamento. No Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [14] por exemplo, foi observado que as cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram um maior grau de transparência e melhor eficiência de cintilação quando comparadas com as cerâmicas sinterizadas convencionalmente em forno elétrico. Em vidros e vitrocerâmicas tratadas a laser também são observadas modificações em suas propriedades físicas, como por exemplo, a redução do Eu<sup>3+</sup> para Eu<sup>2+</sup> em vidros silicatos co-dopados com alumínio [15]. Recentemente, obtivemos a redução do európio em cerâmicas de SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>Dy<sup>3+</sup> através da sinterização a laser [16]. Portanto, o uso desta técnica para a sinterização do YAG pode resultar em uma modificação das propriedades estruturais e ópticas quando comparado com as técnicas de sinterização convencional.

## 1.2 Objetivos

Esta tese teve como objetivo principal o estudo das propriedades estruturais e ópticas de cerâmicas de Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) sinterizadas a laser e dopadas com diferentes concentrações de Ce, Tb e Eu, visando sua aplicação como material luminescente.

Para o desenvolvimento do objetivo principal as seguintes etapas foram realizadas:

- 1- Produção de pós de YAG dopados com diferentes concentrações de Ce, Eu, Tb pelo método dos precursores poliméricos;
- 2- A produção de cerâmicas de YAG utilizando a técnica de sinterização a laser;
- 3- Caracterização estrutural e óptica das cerâmicas produzidas utilizando as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, radioluminescência, termoluminescência, absorção óptica, absorção de raios X e fotoluminescência.

- 4- Estudo das possíveis modificações resultantes do processo de sinterização a laser nas propriedades físicas das cerâmicas quando comparadas com as sinterizadas convencionalmente.

### **1.3 Organização da tese**

A presente tese está dividida em sete partes sendo que a primeira delas é o presente capítulo.

No próximo capítulo é apresentada uma revisão sobre os principais conceitos e fundamentos envolvidos no estudo deste trabalho. Também foi feita uma revisão do estado da arte do material estudado e do processo de sinterização a laser.

Os fundamentos físicos das técnicas experimentais e a metodologia empregada para o desenvolvimento deste trabalho são mostrados no capítulo 3.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões acerca das propriedades estruturais e ópticas dos materiais. Também foram discutidas as modificações das propriedades nas cerâmicas devido ao uso da técnica de sinterização a laser.

No capítulo 5 são feitas as considerações finais, realçando as contribuições deste trabalho e correlacionando com os objetivos propostos.

Em seguida, capítulo 6, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

A última parte da tese é composta pelas referências bibliográficas que fundamentaram o desenvolvimento desta tese.

## *Capítulo 2*

### *Fundamentação teórica*

## 2 Fundamentação Teórica

### 2.1 Luminescência

Luminescência é definida como a emissão de luz devido a liberação de energia em um material através de algum tipo de excitação prévia do seu sistema eletrônico. Essa excitação ocorre devido a luz visível, infravermelha, ultravioleta ou radiação ionizante. A luz emitida, geralmente, possui um comprimento de onda maior que o da radiação incidente (Lei de Stokes). Além disso, o comprimento de onda da luz emitida é característico do material luminescente e não da radiação incidente [17].

Os fenômenos luminescentes podem ser classificados com relação ao tipo de radiação que é usada para excitar o material e assim provocar a emissão. Por exemplo a fotoluminescência ocorre quando a fonte de excitação é luz visível ou ultravioleta; a radioluminescência com excitação por raios X ou radiação nuclear (raios gama, raios beta); a catodoluminescência quando a excitação é por feixe de elétrons; a eletroluminescência por um campo elétrico; a quimiluminescência por energia química; a bioluminescência por energia bioquímica [18].

A luminescência pode ser subdividida em dois processos de acordo com o tempo de decaimento ( $\tau$ ) da luz após cessada a irradiação: a fluorescência e a fosforescência. Se a emissão de luz ocorrer até um tempo  $\tau < 10^{-8}$  s, a luminescência recebe o nome de fluorescência, se esse tempo for maior que  $10^{-8}$  s, ou seja  $\tau > 10^{-8}$  s, a luminescência é chamada de fosforescência. A fosforescência ainda pode ser classificada como de curta duração (com  $\tau < 10^{-4}$  s) e de longa duração ( $\tau > 10^{-4}$  s). Além disso, a fluorescência é praticamente independente da temperatura, enquanto que a fosforescência exibe uma forte dependência com a temperatura [18].

A luminescência de um sólido pode ser explicada pela transferência da energia da radiação incidente para os elétrons do sólido, excitando-os (transição I, Figura 2.1) do estado fundamental (g) para um estado excitado (e). O processo de emissão de luz ocorre quando um elétron excitado retorna para o estado fundamental (transição II). Por outro lado, o diagrama de níveis de energia pode ser modificado pela presença de um nível metaestável (m) na região proibida, entre o estado fundamental e o estado excitado. Um elétron quando excitado poderá ficar aprisionado no nível metaestável e permanecerá nesta armadilha até que tenha energia suficiente para retornar ao estado fundamental, com a subsequente emissão de luz. Assim, o atraso observado na fosforescência corresponde ao tempo que o elétron fica na armadilha [18].

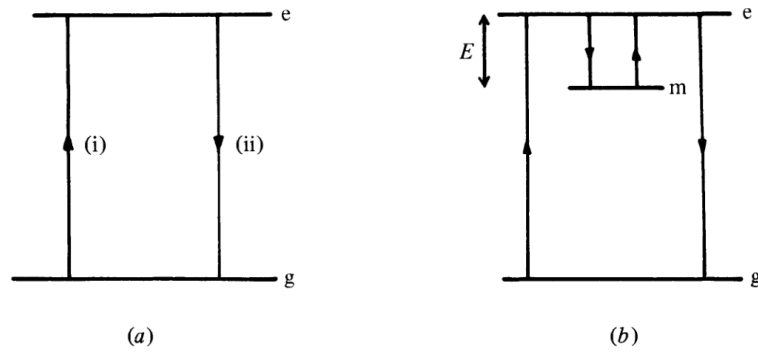


Figura 2.1: Diagrama de níveis de energia mostrando os processos fluorescente (a) e fosforescente (b) [18].

## 2.2 Radioluminescência

A radioluminescência ou cintilação é definida como sendo o processo pelo qual um material emite luz visível no instante em que está sendo irradiado por radiação ionizante (raios X,  $\beta$ ,  $\alpha$  e  $\gamma$ ) [19].

O processo de cintilação é frequentemente dividido em três partes (Figura 2.2): absorção, migração dos portadores de carga e emissão. No processo de absorção, ocorre a interação entre fótons de alta energia e a rede cristalina do material criando pares elétron-buraco. Esses elétrons geram novos pares elétron-buraco devido a decaimento radiativo (raios X secundários), decaimento não radiativo (processo Auger) e espalhamento inelástico [20]. Na etapa de migração, os elétrons e buracos migram através do material, com uma probabilidade de captura por defeitos na rede cristalina e também de perda de energia por recombinação não radiativa. No estágio final, que é a emissão luminescente, os portadores de carga são capturados nos centros luminescentes, ocorrendo então a recombinação de elétrons e buracos com a emissão de luz [21].

No caso de materiais dopados, podem ser criadas novas armadilhas, com níveis de energia intermediários entre a banda de valência e a banda de condução. Neste caso, o íon dopante é chamado de ativador, e os sítios atraem elétrons ou buracos gerados pela interação com a radiação ionizante, de modo a serem, eles próprios, excitados [22].

A eficiência de um cintilador é determinada pelas características intrínsecas e extrínsecas do material e dependerá do número de fótons produzidos ( $N_f$ ), no processo de cintilação, por energia de excitação ( $E$ )

$$N_f = N_{e/h} SQ = \frac{E}{E_{e/h}} SQ = \frac{E}{\beta E_g} SQ \quad (2.1)$$

em que  $N_{e/h}$  é o número de pares elétron-buraco criados,  $S$  é a eficiência do processo de transferência de energia para o íon luminescente,  $Q$  é a eficiência quântica do centro

luminescente e  $E_{e/h}$  é a energia necessária para criar um par elétron-buraco. Essa energia é estimada como sendo  $\beta E_g$  ( $\beta$  varia entre 2 e 3 para muitos materiais [20]).

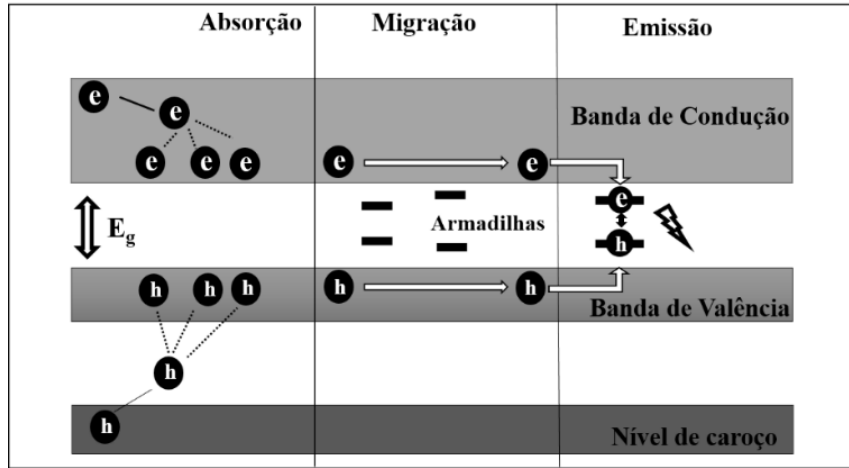


Figura 2.2: Representação esquemática do processo de cintilação.

Um cintilador ideal deveria apresentar simultaneamente as seguintes propriedades [23, 24]:

1. Converter linearmente a energia da radiação incidente em luz com alta eficiência e na região de máxima sensibilidade do sistema de detecção (fotomultiplicadora ou fotodiodo).
2. O meio deve ser transparente ao comprimento de onda da luz emitida para que não haja absorção da luz emitida diminuindo a eficiência de cintilação.
3. O tempo de decaimento luminescente deve ser curto o bastante de forma que um pulso de luz bastante curto seja gerado e também deve apresentar um baixo *afterglow* (emissão além do tempo de decaimento).
4. Baixo dano por radiação, pois isso diminui a eficiência do cintilador.

É importante frisar que nenhum material possui simultaneamente todos estes critérios, e a escolha do material que apresenta algumas dessas características vai depender da aplicação.

### 2.3 Termoluminescência (TL)

Diferentemente da incandescência, em que a cor da luz emitida guarda relação direta com a temperatura da amostra, a TL depende das características microscópicas dos defeitos presentes no material. A presença de algumas partes por milhão (ppm) na concentração de algum dopante no material já é suficiente para produzir diferenças mensuráveis nos sinais TL [18]. Basicamente o processo que ocorre durante a emissão termoluminescente pode ser



explicado usando um modelo semi-empírico baseado no modelo de bandas para os sólidos Figura 2.3.

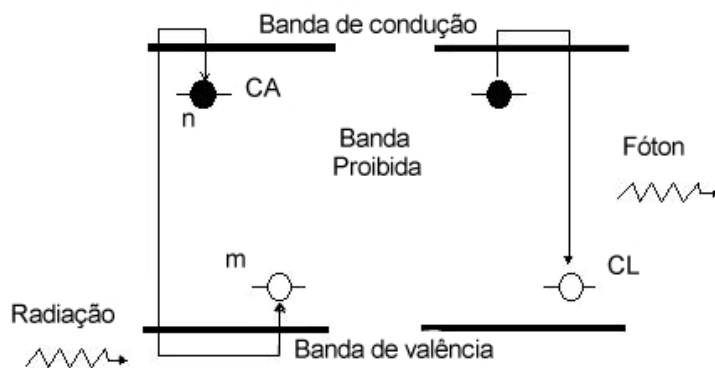


Figura 2.3: Modelo do processo de emissão termoluminescente.

Durante a fase da irradiação, elétrons da banda de valência são excitados atingindo a banda de condução. A maioria destes elétrons volta quase que instantaneamente para a banda de valência através de decaimentos por fônons, gerando aquecimento no material ou por fótons, gerando a luminescência. Parte destes elétrons, no entanto, podem ser retidos em níveis de energia metaestáveis na banda proibida, gerados por impurezas e defeitos na estrutura cristalina do sólido. De acordo com a profundidade da armadilha em relação a banda de condução os elétrons podem ficar presos por tempos indefinidos. Neste caso, a desestabilização do elétron capturado com a posterior recombinação com o buraco pode ser conseguida com o aumento da temperatura. Se ao aumentarmos continuamente a temperatura da amostra e o processo de recombinação elétron-buraco ocorrer com emissão de fótons, diz-se que esta emissão é a termoluminescência, que significa a emissão de luz por estímulo térmico. Desta forma, pode-se inferir que a quantidade de luz que é emitida durante o processo TL deve ser proporcional ao número de elétrons originalmente capturados que, por sua vez, deve ser proporcional à quantidade de irradiação recebida pelo material [18]. Assim, a termoluminescência pode ser utilizada para monitorar e estudar as características dos centros de defeitos que competem com a emissão radioluminescente de um cintilador.

### 2.3.1 Modelo de Randall-Wilkins

Em 1945, Randall e Wilkins [25] usaram uma representação matemática, baseada no modelo de bandas de energia, para representar cada pico da curva TL em materiais fosforescentes. Esse modelo pressupõe que haja dois níveis metaestáveis entre a banda de

condução e a banda de valência (um atuando como armadilha e o outro como centro de recombinação). A distância entre a armadilha e a base da banda de condução é chamada de energia de ativação ou profundidade da armadilha ( $E$ ). Essa energia é a energia necessária para liberar um elétron que foi capturado. A probabilidade por unidade de tempo ( $p$ ) de um elétron escapar da armadilha é dada pela equação de Arrhenius:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.2)$$

em que  $E$  é a profundidade da armadilha,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta e  $s$  é o fator de frequência ( $s^{-1}$ ) associado ao número de vezes que um elétron oscila na armadilha.

O tempo de vida ( $\tau$ ) que um portador de carga permanece no estado metaestável, na temperatura  $T$ , é dado por

$$\tau = p^{-1} \quad (2.3)$$

Se  $n$  é o número de elétrons capturados na temperatura  $T$ , supondo  $T$  constante, então  $n$  diminui com o tempo de acordo com a seguinte relação:

$$\frac{dn}{dt} = -pn \quad (2.4)$$

Integrando esta equação obtém-se

$$n = n_0 \exp\left[-st \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (2.5)$$

em que  $n_0$  é número de elétrons capturados no instante inicial  $t_0 = 0$ .

Supondo que não haja recaptura (cinética de primeira ordem), isto é, um elétron liberado da armadilha se recombina diretamente no centro luminescente, então, de acordo com essa suposição, a intensidade TL ( $I$ ), em uma temperatura constante, é diretamente proporcional à variação (diminuição) da concentração de elétrons aprisionados com o tempo:

$$I = -\frac{dn}{dt} = pn \quad (2.6)$$

Esta equação descreve um decaimento exponencial da fosforescência.

Usando as equações (2.2) e (2.4) na equação (2.6) obtém-se

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-st \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (2.7)$$

Para uma taxa de aquecimento constante,  $\beta = dT/dt$ , da equação (2.4) obtém-se,

$$n = n_0 \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) dT \right] \quad (2.8)$$

Substituindo em (2.6) temos

$$I(T) = n_0 s \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) dT \right] \quad (2.9)$$

Quando a temperatura é ligeiramente maior que a temperatura inicial  $I(T)$  é dominada pela primeira exponencial e aumenta mais rápido com o aumento da temperatura. Em uma certa temperatura  $T_m$  o comportamento das duas exponenciais se cancelam, neste ponto ocorre o máximo no pico. Acima de  $T_m$ , a segunda exponencial cai mais rapidamente do que o aumento da primeira e  $I(T)$  diminui até que as armadilhas estejam vazias.

### 2.3.2 Modelo de Garlick-Gibson

Em 1948, Garlick e Gibson [26], diferentemente de Randall e Wilkins, consideraram o caso em que os portadores de carga que escapam das armadilhas têm a mesma probabilidade de serem recapturados ou recombinarem no centro de recombinação. Essa situação é conhecida como cinética de segunda ordem. Eles consideraram a probabilidade de um elétron que escapou da armadilha se recombinar com o centro luminescente como sendo dada por

$$\frac{m}{(N - n) + m} = \frac{n}{N},$$

(2.10) em que  $N$  é a concentração de armadilhas,  $n$  a concentração de elétrons nas armadilhas e  $m$  a concentração de centros de recombinação. Assim, podemos escrever a emissão termoluminescente como sendo

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} s \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \quad (2.11)$$

O decaimento fosforescente em uma temperatura fixa é dada pela solução da equação (2.11) e é representada por:

$$I = \frac{n_0^2 s \exp \left( -\frac{E}{kT} \right)}{N \left[ 1 + \frac{s n_0}{N} \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \right]^2} \quad (2.12)$$

Se há uma variação constante da temperatura,  $\beta = dT/dt$ , a solução da equação (2.11) é dada por

$$I = \frac{n_0^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{N \left[ 1 + \frac{s n_0}{N \beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^2} \quad (2.13)$$

Garlick e Gibson observaram que: para valores fixos de  $s$ ,  $n_0$  e  $\beta$  a temperatura em que ocorre a emissão máxima é proporcional a  $E$ ; se  $E$  e  $n_0$  permanecem constantes a temperatura de máximo varia com  $s$  e  $\beta$ .

### 2.3.3 Modelo de May-Partridge

May e Partridge [27] encontraram uma expressão empírica para o caso em que as condições de primeira ou segunda ordem cinética não são satisfeitas, isto é, eles desenvolveram uma modelo para o caso de processos cinéticos intermediários. Para desenvolver esse modelo eles assumiram que há somente um único nível de energia para as armadilhas.

Assumindo que o número  $n$  de portadores de carga presente em um único nível de energia é proporcional a  $n^b$ , então a emissão termoluminescente pode ser expressa por

$$I = -\frac{dn}{dt} = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.14)$$

em que o fator pré-exponencial  $s' = s/N$  e  $b$  é a ordem cinética que varia entre 1 e 2.

Resolvendo a equação acima para  $n$ , obtemos uma relação que expressa o fluxo de portadores de carga na armadilha em função do tempo para uma temperatura constante,

$$n = n_0 \left[ 1 + s''(b-1)t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (2.15)$$

com  $s'' = s' n_0^{b-1}$ .

A intensidade  $I(t)$  pode ser expressa por

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ 1 + s''(b-1)t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (2.16)$$

Considerando o caso em que há uma variação linear da temperatura  $\beta = dT/dt$ , podemos obter, a partir da equação (2.14), a seguinte relação:

$$n = n_0 \left[ 1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (2.17)$$

Logo, a intensidade em função da temperatura para o caso em que ocorre uma cinética de ordem geral pode ser expressa por

$$I(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ 1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.18)$$

Observe que essa equação se reduz a equação para cinética de segunda ordem quando  $b=2$ , mas, ela não é válida quando  $b=1$ , entretanto, quando  $b \rightarrow 1$  a equação para cinética de primeira ordem é obtida.

## 2.4 O Laser de CO<sub>2</sub> e a Sinterização a Laser

O termo laser é um acrônimo para *light amplification by stimulated emission of radiation* que significa amplificação da luz pela emissão estimulada da radiação. Há diferentes tipos de laser, mas todos eles compartilham um elemento crucial: cada um contém um material capaz de amplificar a radiação chamado de meio ativo [28]. Os lasers são classificados de acordo com o tipo de material de que é feito o meio ativo, o qual pode ser do tipo sólido, líquido ou gasoso.

A luz emitida por um laser possui algumas propriedades que a distinguem da luz emitida por fontes de luz convencional. Estas propriedades são a monocromaticidade, alto grau de colimação e coerência do feixe. A monocromaticidade se refere à propriedade de que todos os fótons possuem o mesmo comprimento de onda. A colimação é caracterizada pelo fato de que os fótons têm a mesma direção. Já a coerência implica que ondas sucessivas da radiação estão em fase [28].

A emissão da luz laser está associada com transições de um elétron de um estado de energia maior para um de energia menor em um átomo. Inicialmente há uma excitação de um átomo do estado fundamental para o estado excitado pela absorção de energia. Quando o átomo excitado retorna ao nível fundamental ele emite um fóton. Esse fóton vai desexcitar outro átomo. Isto resulta na emissão estimulada, em que o fóton incidente e o emitido têm as mesmas características e estão em fase, resultando em um alto grau de coerência [29].

O laser de CO<sub>2</sub> foi um dos primeiros tipos de lasers construídos, e até hoje permanece o mais popular de todos. Ele é um dos mais poderosos e eficientes lasers e desempenha um papel importante no processamento de materiais. Desde sua invenção, em 1960, ele tem tido um crescente uso no processamento de materiais. Esta ferramenta versátil é usada para perfuração, corte, tratamento térmico, crescimento de cristal, síntese de materiais e sinterização de materiais cerâmicos [30].

O meio ativo desse laser consiste basicamente de uma mistura de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Colisões entre elétrons acelerados em uma descarga elétrica excitam as moléculas de N<sub>2</sub>. As moléculas

de  $N_2$  excitadas transferem sua energia através de colisões para as moléculas de  $CO_2$  que passam do estado fundamental (000) para o estado excitado (001). Finalmente há um rápido decaimento do estado excitado (001) para o estado metaestável (100) com a emissão de fótons com comprimento de onda de  $10.6 \mu m$  [29], como representado na Figura 2.4.

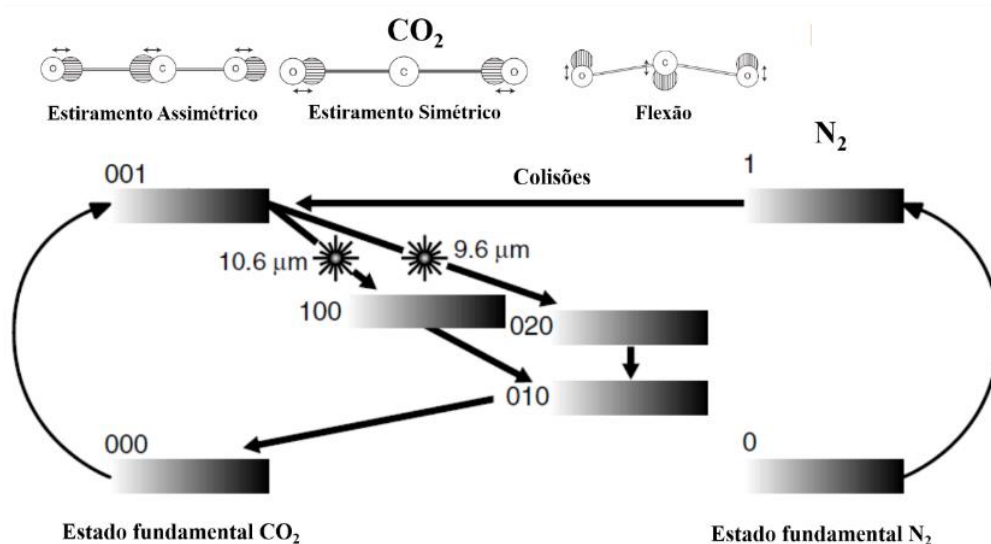


Figura 2.4: Esquema dos níveis de energia no laser de  $CO_2$  (adaptado de [29]).

A tecnologia laser tem sido utilizada numa variedade de processos industriais, tais como corte, soldagem, ablação, revestimento e prototipagem [30]. Nas últimas décadas, foi observado que o uso da radiação laser é promissor para a sinterização de filmes finos [31] e para a cristalização de vidros [32]. Além disso, a sinterização a laser tem recebido atenção devido seu potencial para sinterização de materiais cerâmicos.

Um dos primeiros estudos que relatam o uso de um laser de  $CO_2$  para sinterização de cerâmicas demonstrou a viabilidade desta técnica na obtenção de vários óxidos cerâmicos [33]. O potencial deste método tem sido explorado em outros trabalhos. Em particular, Ji et al. mostraram um aumento na permissividade dielétrica  $\epsilon'$  em cerâmicas de  $Ta_2O_5$  sinterizadas a laser quando comparada com a sinterizada convencionalmente [34]. Segundo o autor, isso ocorreu por causa do resfriamento rápido que estabilizou uma fase observada em altas temperaturas. Silva et al. produziram cerâmicas nanoestruturadas de  $BaTiO_3$  utilizando pós nanométricos produzidos pelo método Pechini [35]. Macedo et al. investigaram as propriedades elétricas de cerâmicas de  $Bi_4Ti_3O_{12}$  através da irradiação com laser [36]. Em seu trabalho, foi demonstrado que as cerâmicas obtidas apresentaram maior densidade e menor tamanho de grão comparado com amostras sinterizadas pelo processo convencional. Em um outro trabalho, o mesmo autor investigou as propriedades do cintilador cerâmico  $Bi_4Ge_3O_{12}$  (BGO) e observou

que as amostras sinterizadas com radiação laser exibiram alta eficiência, menor dano por radiação e menor densidade de centros de captura de elétrons, quando comparado com as amostras sinterizadas num forno elétrico [14]. Além disso, cerâmicas de BGO mostraram melhor transparência quando comparadas com aquelas do forno elétrico [37].

Recentemente, temos estudado o uso de um laser de CO<sub>2</sub> para sinterização de materiais cerâmicos com propriedades ópticas. Obtivemos cerâmicas densas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e observamos que o uso da radiação laser possibilitou a criação de defeitos químicos que contribuem com emissão radioluminescente [38]. Mais recentemente, foi investigada a aplicabilidade da sinterização a laser para produzir cerâmicas de YAG e foram estudadas suas propriedades radioluminescentes [39].

A sinterização a laser consiste em focar o feixe de um laser em um material que desejamos sinterizar. Neste método, em geral, um laser de CO<sub>2</sub> é a única fonte de aquecimento que é responsável por fornecer energia para ativar termicamente o processo de sinterização. As principais vantagens desta técnica são: o rápido processamento, já que a radiação laser é eficientemente absorvida pelos óxidos cerâmicos; as altas taxas de aquecimento e resfriamento (cerca de 2000 °C/min), que podem possibilitar a formação de um estado longe do equilíbrio termodinâmico; não utilização de cadinhos, reduzindo assim o risco de contaminação; e o potencial para sinterização de materiais com alto ponto de fusão [33, 38].

## 2.5 YAG

O sistema binário Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui três compostos estáveis a temperatura ambiente: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) de estrutura do tipo granada, o YAlO<sub>3</sub> (YAP) com estrutura ortorrômbica ou hexagonal do tipo perovskita, e o Y<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (YAM) com estrutura monoclinica [40]. Dentre esses compostos o YAG tem recebido muita atenção devido à suas boas propriedades ópticas, estabilidade química, resistência mecânica e térmica [41].

O YAG possui estrutura cúbica e pertence ao grupo espacial *Ia3d* com parâmetros de rede de aproximadamente 12,000 Å. Cada célula unitária possui 160 átomos (Figura 2.5), os quais se distribuem da seguinte forma: os átomos de alumínio possuem dois sítios não equivalentes, um com simetria octaédrica ocupando 24 sítios e outro com simetria tetraédrica ocupando 16 sítios; o ítrio ocupa 24 sítios, cada um se liga a oito oxigênios formando dodecaedros e há 96 sítios de oxigênios [42].

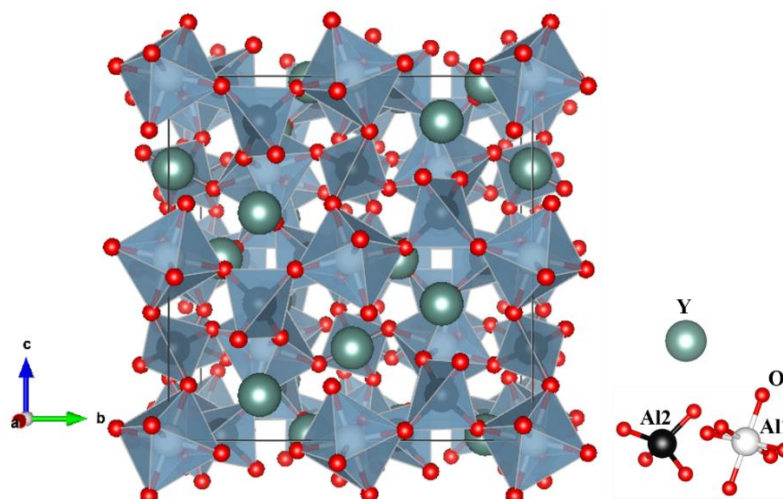


Figura 2.5: Representação da estrutura cristalina do  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) (*Powder diffraction file*-PDF-33-0040).

Um grande interesse no estudo do YAG ocorreu a partir de 1964, quando pesquisadores do Laboratório da empresa Bell desenvolveram um tipo de laser do estado sólido usando YAG como rede hospedeira [3]. Desde então, os lasers de  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  e  $\text{YAG:Er}^{3+}$  tem sido amplamente usados nas mais diversas áreas. Já em 1967, Blasse e Bril reportaram a possível aplicação do YAG como fósforo para aplicação em tubos de raios catódicos [43]. Em 1978, o YAG foi proposto com sendo um novo cristal cintilador para aplicações em microscópios eletrônicos [44]. Na década de 1990, este mesmo sistema foi apresentado como novo material para aplicação como cintilador na detecção de radiação gama e alfa [7]. Além disso, nos últimos anos, o YAG dopado com  $\text{Ce}^{3+}$  tem sido objeto de pesquisa para aplicações como diodo emissor de luz branca [45]. Quando dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ , esse sistema tem propriedades interessante para o uso em *displays* por emissão de campo e em tubo de raios catódicos [46]. Já quando dopado com  $\text{Tb}^{3+}$ , ele apresenta características promissoras para aplicação em painéis de plasma [47]. O potencial uso desse sistema como dosímetro termoluminescente também tem sido relatado na literatura [48].

Atualmente a principal aplicação de cristais de YAG é, quando dopado com  $\text{Nd}^{3+}$  ou  $\text{Er}^{3+}$ , como meio ativo para laser do estado sólido e com  $\text{Ce}^{3+}$  como cintilador. Cristais de  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  tem sido produzidos pelo método de Czochralski. Entretanto, devido à dificuldade de se obter cristais maiores, à restrita concentração de dopante e ao elevado custo de produção, o desenvolvimento de materiais cerâmicos a base de YAG tem recebido muita atenção dos pesquisadores [49].

Em 1995, Ikesue et al. [4] produziram pela primeira vez um laser a partir de cerâmicas transparente de  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  com qualidade óptica igual ou superior a do monocristal. A produção de cerâmicas apresenta várias vantagens em relação aos métodos de crescimentos de



cristais como menor custo, fácil fabricação e possibilidade de fazer tamanhos variados e alta solubilidade de dopantes.

Um dos principais objetivos, atualmente, de quem trabalha com cerâmicas de YAG é a busca por cerâmicas transparentes dopadas com elementos terras raras para aplicação como diodo emissor de luz (LED) e como cintilador. Na aplicação como LED o YAG se combina com um LED azul para produzir luz branca [6]. Já na aplicação como cintilador, a radiação ionizante é convertida em luz que é transformada em um sinal elétrico por uma fotomultiplicadora ou um fotodiodo.

Para obter cerâmicas transparentes ou translúcidas de YAG várias técnicas têm sido empregadas, incluindo sinterização a vácuo, prensagem usando alta pressão e a sinterização por *spark plasma* (SPS). Li e colaboradores obtiveram cerâmicas transparentes utilizando sinterização a vácuo em 1700 °C/1h [5]. Zych e Brecher conseguiram obter cerâmicas transparentes por prensagem em alta pressão (300 atm) a 1700 °C/4h [50]. A sinterização por *spark plasma*, que é um novo método de obtenção de cerâmicas transparente em curto período de tempo, foi usada por Chaim para produzir cerâmicas a 1400 °C em poucos minutos [51].

Pós de YAG são frequentemente sintetizados pelo método da reação de estado sólido usando como precursores os óxidos de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Entretanto, esta técnica requer altas temperatura (>1600 °C) e longos tempos de tratamento térmico (10-20 h) [4]. Além disso, esse método de síntese não permite um bom controle da microestrutura e de impurezas e pode levar a formação das fases intermediárias YAP e YAM [52]. Para contornar esses problemas muitos métodos químicos têm sido usados com sucesso para a síntese do YAG. Estes métodos incluem o método sol gel [53], precipitação [54], co-precipitação [55], combustão [56], Pechini [2], e outros.

## 2.6 Elementos Terras Raras

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda usar a expressão “metais das terras raras” para os elementos escândio (Sc), ítrio (Y) e os de números atômicos de 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). O termo “série do lantânio” é usado para os elementos que vai do La ao Lu e o termo “lantanídeos” (Ln) é usado para se referir aos elementos de número atômicos 58 a 71 (Ce a Lu) [57].

Os elementos lantanídeos têm em comum a estrutura eletrônica do Xe (1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup>) com dois ([Xe] 4f<sup>N</sup> 6s<sup>2</sup>) ou três elétrons [Xe] 4f<sup>N</sup> 5d 6s<sup>2</sup> nas camadas mais externas. Para formar íons os elétrons das camadas 5d e 6s são removidos de

forma que os íons  $\text{Ln}^{3+}$  apresentam distribuição eletrônica  $[\text{Xe}]4f^N$  em que  $N$  varia de 1-14. A medida que o número atômico aumenta há uma diminuição regular no raio iônico conhecido como contração lantanídica. Essa contração ocorre devido a blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro elétron 4f. Como resultado dessa contração, a distribuição de carga dos elétrons 4f estão internas aquelas das camadas 5s e 5p (Figura 2.6). Essas camadas mais externas blindam os elétrons da camada 4f do ambiente químico a qual pertencem, deixando suas propriedades praticamente independente da sua vizinhança [58, 59].

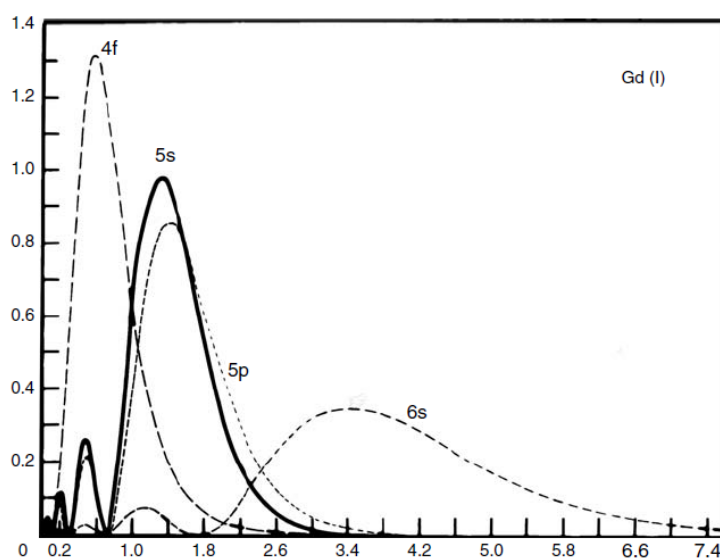


Figura 2.6: Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p e 6s do  $\text{Gd}^+$  [59].

As terras raras podem apresentar diferentes estados de oxidação. O estado de oxidação mais comum é o trivalente por ser mais estável termodinamicamente, podendo ocorrer em todos as terras raras. Eventualmente pode-se obter os estados de oxidação 2+ ou 4+ para elementos que podem adquirir em seus orbitais configurações vazias ( $f^0$ ), semipreenchidas ( $f^7$ ) ou totalmente preenchidas ( $f^{14}$ ), como por exemplo, os íons  $\text{Ce}^{4+}$  ( $f^0$ ),  $\text{Tb}^{4+}$  ( $f^7$ ),  $\text{Eu}^{2+}$  ( $f^7$ ) e  $\text{Yb}^{2+}$  ( $f^{14}$ ) [60].

Os níveis espectroscópicos dos átomos polieletrônicos, como as terras raras, por exemplo, são representadas por  $^{2S+1}L_J$ , no qual  $L$  é o momento angular orbital total e é dado por  $S$  ( $L = 0$ ),  $P$  ( $L = 1$ ),  $D$  ( $L = 2$ ),  $F$  ( $L = 3$ ) e assim por diante;  $S$  é o número quântico de momento angular de spin total com multiplicidade  $2S+1$  e  $J$  ( $J=L+S, \dots, |L-S|$ ) é o número quântico de momento angular total com degenerescência  $2J+1$  [60].

## ***Capítulo 3***

### ***Técnicas experimentais e metodologia***

### 3 Técnicas Experimentais e Metodologia

#### 3.1 Síntese

Para síntese dos pós de YAG foi utilizado o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini. Esse método foi proposto por Maggio Pechini, em 1967, para a obtenção de titanatos, zirconatos e niobatos de metais alcalinos terrosos e de chumbo para a aplicação como dielétricos na indústria de capacitores [61].

O método Pechini é um método de síntese química que consiste na formação de complexos metálicos seguido por reações de polimerização. Neste processo, um ácido hidrocarboxílico, tal como o ácido cítrico, é usado para formar complexos metálicos. Em seguida, um poliálcool, como o etilenoglicol, é adicionado para criar uma ligação entre os quelatos através de reações de poliesterificação, resultando em uma resina polimérica estável. A resina é então aquecida para decompor os constituintes orgânicos, e em seguida é feita a calcinação para produzir o pó do material desejado [62,63].

O método Pechini possui as vantagens de proporcionar um preciso controle da estequiometria, boa homogeneidade química, baixo custo de implantação, síntese a baixas temperaturas, baixo risco de contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos, além de não necessitar de atmosfera especial ou vácuo [63].

Para a obtenção dos pós de YAG, os precursores metálicos (M) foram pesados na estequiometria  $(Y_{1-x}RE_x)_3Al_5O_{12}$  (RE= Ce, Eu, Tb e  $x=0,001, 0,003, 0,005, 0,01$  e  $0,02$ ) e em seguida, foram separadamente misturados ao ácido cítrico (AC), previamente dissolvido em água destilada ( $0,1 \text{ g/ml}$ ), na razão molar 1:3 (M:AC). As soluções resultantes foram mantidas sob agitação e aquecidas ( $\approx 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até a completa dissolução dos cátions. Em seguida foi adicionado etilenoglicol (EG), na razão em massa AC:EG = 3:2. Por fim, as soluções foram misturadas e então foi acrescentado o dopante. Após a completa homogeneização a temperatura foi elevada até  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  para eliminação do excesso de água e polimerização. Durante todo o processo de preparação a solução foi mantida sob agitação. Em seguida, fizemos uma pré-calcinação a  $600 \text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$  para promover a quebra da cadeia polimérica e a eliminação da maior parte da matéria orgânica. Por fim foi feita uma segunda calcinação a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$  para promover a formação da fase e eliminação do restante da matéria orgânica. Na Figura 3.1 é mostrado um fluxograma que resume o processo de obtenção do YAG pelo método Pechini. A lista dos reagentes utilizados na síntese está na Tabela 3.1.

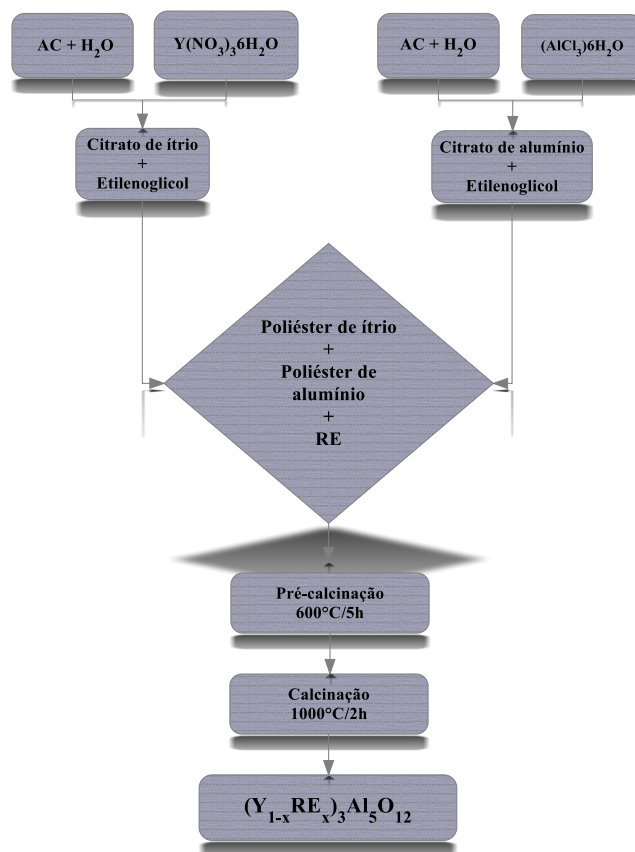


Figura 3.1: Fluxograma da preparação do  $Y_3Al_5O_{12}$  pelo método Pechini.

Tabela 3.1: Relação dos precursores usados para a preparação dos pós de YAG.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Fornecedor</i>
Nitrato de ítrio	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,8	Aldrich
Cloreto de alumínio	$(AlCl_3) \cdot 6H_2O$	99	Sigma-Aldrich
Nitrato de amônio cérico	$CeH_8O_{18}N_8$	99,99	Aldrich
Nitrato de európio	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	99,9	Aldrich
Nitrato de térbio	$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	99,9	Aldrich
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	Synth
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,5	Dinâmica

### 3.2 Análise térmica (DTA-TG)

Análise térmica é o nome dado a um grupo de técnicas que investiga as propriedades ou as mudanças de propriedades dos materiais em função da temperatura. Essas mudanças nas propriedades dos materiais com a temperatura são consideradas como eventos térmicos.

As técnicas de análise térmica usadas nesse trabalho foram a análise térmica diferencial e a termogravimetria. A análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis*- DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência inerte é medida como função da temperatura enquanto estão sujeitos a um programa de

temperatura controlado. A curva de DTA registra a diferença entre a temperatura da amostra e da referência inerte em função da temperatura [64].

Quando um material sofre uma transformação durante um processo térmico, ele pode liberar (reação exotérmica) ou absorver (reação endotérmica) calor. As reações exotérmicas e endotérmicas são determinadas e correspondem a vales e picos nas curvas de DTA [64]. Transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, combustão e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [65].

A Termogravimetria (*Thermogravimetry* - TG) é uma técnica experimental que mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura usando atmosfera controlada. O resultado das medidas é representado em um gráfico, conhecido como curva de TG, em que a massa ou a porcentagem de massa é expressa em função da temperatura [65].

As medidas de DTA e TG foram realizadas simultaneamente em um sistema SDT 2960 da *TA Instruments*. As medidas foram feitas em atmosfera de ar sintético ( $O_2/N_2 - 1/4$ ), a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , da temperatura ambiente até  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Para realização dessas medidas foi utilizado aproximadamente 10 mg da resina polimérica do YAG após a secagem a  $100\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$ . O objetivo desta análise foi determinar os eventos térmicos que ocorriam na amostra e a temperatura de formação da fase cristalina.

### 3.3 Sinterização

Sinterização é o processo pelo qual um compacto de um pó é convertido em um corpo coeso através de um processo termicamente ativado. Basicamente, o processo de sinterização pode ser dividido em dois tipos: sinterização do estado sólido, que ocorre quando o compacto do pó é densificado completamente no estado sólido; e sinterização em fase líquida, que ocorre quando uma fase líquida está presente durante a sinterização [66].

A força motriz para o processo de sinterização é a redução da energia interfacial. Isto pode acontecer pela redução da área superficial total através do crescimento do tamanho médio das partículas (crescimento do grão) e pela eliminação das interfaces vapor/sólido por interfaces sólido/sólido, o que leva a densificação. Estes dois mecanismos frequentemente ocorrem simultaneamente e competem entre si [66].

A sinterização é normalmente dividida em três estágios sequenciais: o estágio inicial, o estágio intermediário e o estágio final. O estágio inicial é definido como o processo no qual ocorre formação de pescoços entre as partículas, com pouco crescimento de grãos, e pouco aumento na densidade. No estágio intermediário, ocorre acentuado crescimento de grãos e

fechamento de poros, seguido pela densificação. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais, acompanhado pelo crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação [67].

Para a sinterização, os pós calcinados a 1000 °C/2h foram pulverizados usando um almofariz de ágata e conformados, por prensagem uniaxial (90 kgf), em corpos cilíndricos de aproximadamente 4 mm de diâmetro 1,2 mm de espessura, resultando em uma densidade a verde de aproximadamente 60% da densidade teórica do YAG (4,55 g/cm<sup>3</sup>).

No processo de sinterização foi utilizado um laser de CO<sub>2</sub> (GEM-100L – Coherent) como principal fonte de aquecimento. O procedimento experimental consistiu em manter o feixe laser fixo na região central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência (potência do laser/largura a meia altura do perfil gaussiano do feixe laser) incidente sobre ela até um valor máximo de densidade de potência ( $P_{\max}$ ). Após a irradiação da primeira face, todo o processo foi repetido para a outra face da amostra. O tempo total de sinterização foi de aproximadamente 7 min.

Na Figura 3.2 é ilustrado o arranjo experimental utilizado no processo de sinterização laser. No sistema montado, a amostra foi posicionada além do ponto focal da lente, de modo que fosse possível controlar o diâmetro do feixe laser antes de atingi-la. Para isso foi utilizado um pequeno elevador para variar a distância entre a amostra e a lente. O porta-amostra (base) sobre a qual era colocado a amostra foi feito do mesmo pó de YAG utilizado para a sinterização e com um rebaixo na região central para o seu acondicionamento. Esta base possui as seguintes dimensões: diâmetro externo = 12 mm; diâmetro interno = 0,6 mm; altura = 6 mm; profundidade da cavidade = 1,2 mm. A idealização e inserção desta base foi realizada durante este trabalho e auxiliou consideravelmente na solução de um problema comum na sinterização a laser que era a heterogeneidade entre o centro e a extremidade do corpo cerâmico sinterizado.

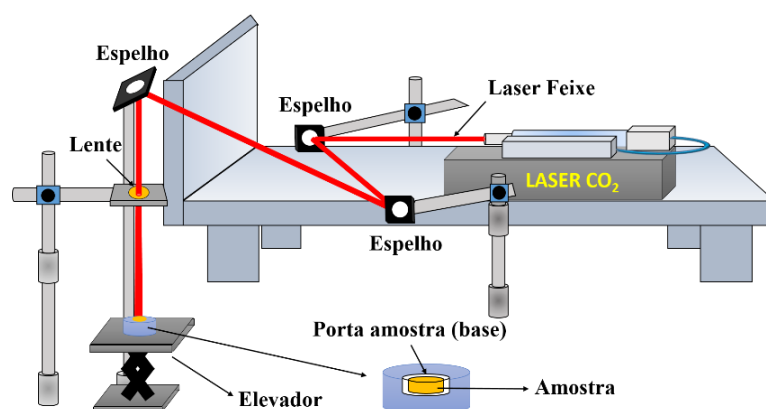


Figura 3.2: Esquema do aparato experimental utilizado para sinterização via radiação laser.

### 3.4 Difração de Raios X

Para análise da estrutura cristalina das amostras foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX). Esta técnica baseia-se no fato de que o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem de grandeza do espaçamento periódico entre os planos cristalinos do material, de modo que os raios X podem ser difratados por estes planos.

Em 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, realizando experimentos com raios catódicos, descobriu a radiação que ele chamou de raios X, por não conhecer sua natureza. Devido essa descoberta recebeu o primeiro prêmio Nobel de Física em 1901. Porém, somente em 1912, a natureza dos raios X, partículas ou ondas, foi determinada através dos experimentos realizados por Max Von Laue. No experimento de Laue, ele observou que os raios X sofriam difração ao interagir com um cristal de sulfato de cobre e, portanto, concluiu que esses raios possuíam uma natureza ondulatória. Graças a esse trabalho ganhou o prêmio Nobel de Física em 1914 [68].

Posteriormente, em 1913, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg deram início a uma série de experimentos usando raios X para determinar a estrutura de vários cristais. William Lawrence Bragg observou que a difração de raios X pode ser visualizada como se esses raios fossem refletidos por planos imaginários dentro do cristal, sendo que essas reflexões só ocorriam para determinadas orientações do cristal com relação à fonte de raios X e ao detector [68]. Segundo Bragg, as ondas de raios X espalhadas pela amostra podiam sofrer interferência entre si. No caso de interferência construtiva das ondas espalhadas, é observado um pico no padrão de difração que pode ser determinado pela equação conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

em que  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X em Angstrom ( $\text{\AA}$ ),  $d$  é distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente [69]. A lei de Bragg implica, quando ela é satisfeita, que para haver interferência construtiva a diferença de caminho ótico entre os feixes espalhados por planos cristalográficos adjacentes deve ser igual ao comprimento de onda da radiação incidente, como mostrado na Figura 3.3.

A técnica de difração de raios X é uma das técnicas mais poderosas para o estudo de materiais cristalinos. Com ela é possível obter informações qualitativas e quantitativas sobre o material em estudo. Cada fase cristalina possui um padrão característico de difração, caracterizado pela posição e intensidade relativa dos picos.



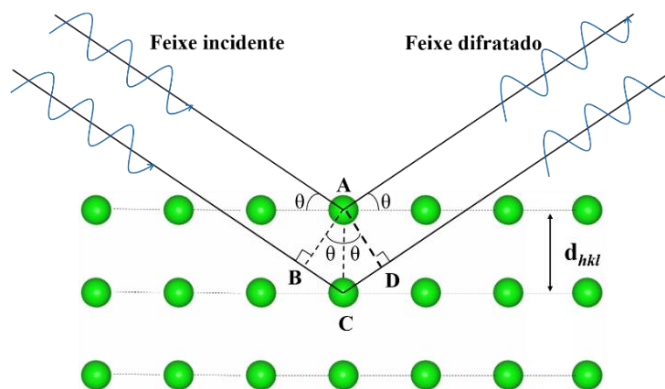


Figura 3.3: Esquema ilustrando a difração de raios X.

O sistema de medidas é constituído basicamente de uma fonte monocromática de raios X, incidindo na amostra a ser estudada, e um detector para coletar os raios difratados. As medidas de difração por raios X foram realizadas em um difratômetro *Rigaku RINT 2000/PC* usando a radiação  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1.789$  nm) do cobalto no intervalo  $2\theta$  de  $18^{\circ}$  a  $90^{\circ}$ , em modo de varredura contínua, ao passo de  $2^{\circ}/\text{min}$ , e em modo *step scan* com tempo de integração de 10 s, no mesmo intervalo  $2\theta$ . Para estas medidas os pós calcinados foram peneirados utilizando uma peneira metálica de 75 mesh sobre uma lâmina de vidro apropriada (porta-amostra do equipamento), o que garantia uma boa homogeneidade na distribuição do material sobre a lâmina. Para estudar as fases dos corpos cerâmicos, estes foram moídos utilizando um almofariz de ágata, e o pó resultante da moagem foi peneirado e foi realizada a medida de difração em modo *step scan*. A análise qualitativa da fase estudada foi feita utilizando o banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

### 3.5 Refinamento Rietveld

Na década de 60, Hugo M. Rietveld [70] mostrou que era possível determinar a estrutura cristalina de um material na forma de pó usando dados de difração de nêutrons. A metodologia utilizada por Rietveld consistia em usar os dados observados pela difração de nêutrons juntamente com os parâmetros estruturais e instrumentais para obter um perfil calculado de acordo com os dados experimentais. Mais tarde essa metodologia foi estendida para a difração de raios X [71].

O refinamento Rietveld consiste na minimização do quadrado da diferença entre as intensidades observadas e as calculadas a partir de um modelo estrutural. Esse método não resolve uma estrutura desconhecida pois requer um prévio conhecimento das fases presentes no material a ser analisado. A quantidade minimizada no método de Rietveld é a função resíduo [72]:

$$S_i = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.2)$$

em que  $y_i$  e  $y_{ci}$  são as intensidades observada e calculada, respectivamente, no  $i$ -ésimo ponto nos dados de difração e  $w_i$  é o peso.

A intensidade calculada no ponto  $i$  é dado por:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} Lp_{h\varphi} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} a_{h\varphi i} P_{h\varphi} + y_{bi} \quad (3.3)$$

em que  $\phi_{rsi}$  é a correção de rugosidade superficial,  $S_{\varphi}$  é o fator de escala das fases  $\varphi$  presentes,  $J_{h\varphi}$  é a multiplicidade da reflexão  $h$ ,  $Lp_{h\varphi}$  é o fator de Lorentz e de polarização,  $F_{h\varphi}$  é o fator de estrutura,  $G_{h\varphi i}$  e  $a_{h\varphi i}$  são respectivamente os valores da função de perfil e da função de assimetria,  $P_{h\varphi}$  é a função para corrigir a orientação preferencial e  $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo [73].

Para avaliar a qualidade do refinamento Rietveld, alguns índices são usados e estão relacionados com a convergência do refinamento. O índice mais simples para avaliar discrepância no refinamento é o fator  $R_{wp}$  que é o fator relacionado com o perfil ponderado. Este fator decorre diretamente da raiz quadrada da função minimização.

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2} \quad (3.4)$$

O termo  $\chi$  é o chamado “*goodness of fit*” definido da seguinte maneira

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (3.5)$$

em que  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado e é definido pela seguinte relação

$$R_{exp} = \frac{\sqrt{N - P}}{\sqrt{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad (3.6)$$

sendo  $N$  o número de pontos efetivamente utilizados no refinamento e  $P$  o número de parâmetros refinados [74].

O estudo através do método de Rietveld foi realizado com a finalidade de obter as possíveis mudanças nos parâmetros de rede das cerâmicas em função da concentração dos dopantes. Para este estudo foram utilizados os difratogramas obtidos dos pós resultantes da moagem das cerâmicas. A análise pelo método Rietveld foi feita utilizando o software GSAS [75].

### 3.6 Medidas de densidade

As amostras sinterizadas tiveram suas densidades determinadas utilizando o método de imersão de Arquimedes, em que o volume de um corpo cerâmico pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido pelo sólido quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, em nosso caso água destilada.

O procedimento experimental para medida do volume das amostras foi feito utilizando um aparato comercial da Marte:AY220. Neste arranjo, os valores de densidade foram obtidos de acordo com a expressão:

$$\rho = \frac{m_s}{m_u - m_{sub}} \rho_0 \quad (3.7)$$

em que  $m_s$  é a massa seca,  $m_u$  é a massa da amostra úmida,  $m_{sub}$  é a massa da amostra submersa e  $\rho_0$  é a densidade da água.

Inicialmente, mediu-se a massa seca, e em seguida, o corpo cerâmico foi imerso em água destilada a 100 °C, mantido neste meio por 2 horas, e depois colocado em água à temperatura ambiente por mais 24 horas. Antes de medir a massa úmida, o excesso de água foi retirado da amostra com um papel absorvente umedecido. O corpo cerâmico, então, foi colocado sobre a balança para determinar a massa úmida. Em seguida, a amostra foi colocada sobre uma cesta de metal imersa em água destilada para determinar sua massa submersa. Para este estudo foram utilizadas 10 cerâmicas de cada composição.

### 3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das mais versáteis técnicas experimentais para investigação das características microestruturais dos materiais. Nesta técnica, a área a ser analisada é irradiada com um fino feixe de elétrons que interage com a amostra produzindo uma série de sinais, tais como, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, e outros fótons de várias energias. Estes sinais, quando corretamente captados, são usadas para determinar diversas características da amostra em estudo [76].

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia ( $< 50 \text{ eV}$ ) que resultam da ionização dos átomos da amostra pelo feixe de elétrons primários. Como possuem baixa energia esses elétrons escapam da superfície da amostra tornando possível obter uma imagem da topografia do material em estudo com boa resolução. Os elétrons retroespalhados são definidos como sendo aqueles que sofreram muitos espalhamentos e que escaparam da

amostra com energia acima de 50 eV. Esses elétrons possibilitam obter uma imagem com variação de composição da amostra, já que elementos com maior número atômico possuem maior número de cargas positivas no núcleo, e como resultado, mais elétrons são retroespalhados, causando um sinal maior resultante do retroespalhamento [77].

A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi examinada sem qualquer tratamento térmico, químico ou polimento. As amostras foram metalizadas usando uma camada de ouro com espessura de 20 nm. As medidas foram realizadas usando um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6510LV utilizando elétrons secundários para obtenção das imagens.

O tamanho médio dos grãos foi estimado a partir das imagens de MEV pelo método dos interceptos, de acordo com as normas da ASTM [78]. De acordo com esta norma, em materiais em que não há direção preferencial de crescimento de grãos, é necessário um número mínimo de 500 grãos, medidos em pelo menos 3 regiões distintas, e em seguida é montado um histograma da contagem versus o tamanho de grão, cujo máximo da curva em um ajuste gaussiano neste histograma representa o valor médio dos grãos, e a meia largura a meia altura representa a distribuição de tamanho de grãos.

### **3.8 Espectroscopia por energia dispersiva**

O microscópio eletrônico de varredura também pode ser usado para obter informações composicionais usando raios X característicos emitidos pela amostra. O conjunto de raios X característicos são captados por um espectrômetro de energia dispersiva acoplado ao microscópio. Essa técnica é conhecida como espectroscopia por energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS) e é uma técnica analítica usada para caracterização química de uma amostra [76].

Os raios X característicos de cada elemento são captados por um detector do estado sólido e uma curva da intensidade da emissão de raios X como função da energia dos fótons de raios X é usado para avaliar a concentração de cada elemento presente no material. O sistema EDS oferece um meio rápido de avaliar quantitativamente e qualitativamente os constituintes elementares da amostra [79].

As medidas de EDS foram feitas na superfície das cerâmicas usando o mesmo microscópio utilizado para fazer as imagens de MEV.

### 3.9 Fluorescência de raios X

A técnica de fluorescência de raios X fornece um meio de identificação de um elemento através da medida de seu raio X característico. Esse método permite a quantificação de um dado elemento primeiramente medindo a intensidade característica da linha emitida e então relacionando esta intensidade com a concentração do elemento. A grande vantagem dessa técnica é que ela pode ser usada para a análise de elementos em baixa concentração [80].

Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra ele interage com os elétrons das camadas mais internas dos átomos constituintes da amostra provocando a ejeção de elétrons dessas camadas deixando os átomos no estado excitado. Os átomos retornam para o estado de mais baixa energia quando elétrons das camadas mais externa preenchem o espaço vacante nas camadas de menor energia. Nesse processo um fóton de raio X com energia igual a diferença de energia entre as duas camadas é emitida. Como essa diferença de energia entre as duas camadas é característico de cada elemento é possível identificar cada elemento em uma amostra [80].

Para as medidas de fluorescência os pós das amostras (0,3 g) foram misturados com ácido bórico (2,7 g) e conformados na forma de uma pastilha com diâmetro de aproximadamente 4 cm. As medidas foram realizadas em um equipamento XRF-S4 PIONEER da Bruker.

### 3.10 Transmitância

A transparência ótica de um material representa a capacidade desse material permitir a transmissão de luz através dele. Em um material transparente a luz que o atravessa continua se propagando ao longo da mesma direção do feixe de incidente. Entretanto, estes materiais são raros na natureza e muitos deles apresentam os chamados centros espalhadores de luz. Quando a concentração de centros espalhadores é suficientemente grande, o material permite a transmissão de luz, mas este feixe de luz não se propaga na mesma direção do feixe incidente, ou seja, a luz é espalhada. Neste caso o material é dito translúcido. Se o material possui uma grande quantidade de centro espalhadores ele espalha bastante luz, sendo chamado de opaco [81].

Em cerâmicas, as principais fontes de espalhamento são dadas pela presença de poros, fases secundárias, contornos de grãos em materiais não cúbicos e interfaces ásperas. Dentre estes espalhadores o mais difícil de ser eliminado são os poros e por isso são os principais causadores do espalhamento de luz por esses materiais.

Medidas de transmitância foram realizadas nas cerâmicas sinterizadas a laser com o objetivo de avaliar o grau de transparência. As medidas de transmitância foram realizadas usando uma lâmpada de halogênio, uma esfera integradora e um espectrômetro acoplado a esfera e ao computador para a aquisição dos dados. Todas as amostras medidas tinham espessura de aproximadamente 0,6 mm e foram inicialmente polidas com lixa d'água 2500 e em seguida com pasta de diamante.

### 3.11 Absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica analítica usada extensivamente para a caracterização de materiais sejam sólidos ou líquidos, amorfos ou cristalinos, *bulk* ou nanométricos. Esta técnica se baseia no fato de que raios X são absorvidos pelas camadas mais internas dos átomos constituintes de uma amostra fazendo com que os elétrons dessas camadas ocupem orbitais mais externos ou sejam ejetados para o contínuo [82].

Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra a intensidade de raios X transmitido por ela é dado pela relação:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.8)$$

em que  $I_0$  é a intensidade de raios X incidente,  $\mu$  é o coeficiente de absorção que representa a probabilidade de um fóton de raio X ser absorvido e  $x$  é a espessura da amostra. A espectroscopia de absorção de raios X consiste basicamente em medir o coeficiente de absorção ( $\mu$ ) em função da energia do raio X incidente. A probabilidade de absorção aumenta nitidamente quando a energia do raio incidente é igual a energia de ligação do elétron da camada mais interna de um átomo. Neste caso, é observado um salto no coeficiente de absorção que é chamado de borda de absorção, como mostrado na Figura 3.4 [83]. Acima da borda de absorção a diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação é convertida em energia cinética a medida que a energia do fóton aumenta [82].

Uma vez que cada átomo possui elétrons do nível de caroço com energia de ligação bem definida, pode-se selecionar o elemento que deseja-se investigar selecionando a energia do raio X para uma borda de absorção apropriada [84].

Normalmente o espectro de absorção é dividido em duas regiões (Figura 3.4a): a região de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) que vai de aproximadamente -50 eV até 200 eV, relativo a borda de absorção. A forma da borda de absorção está relacionada com a densidade de estados disponíveis para a excitação do fotoelétron. Portanto, o estado de oxidação do átomo afeta a região de XANES do espectro de absorção [83].

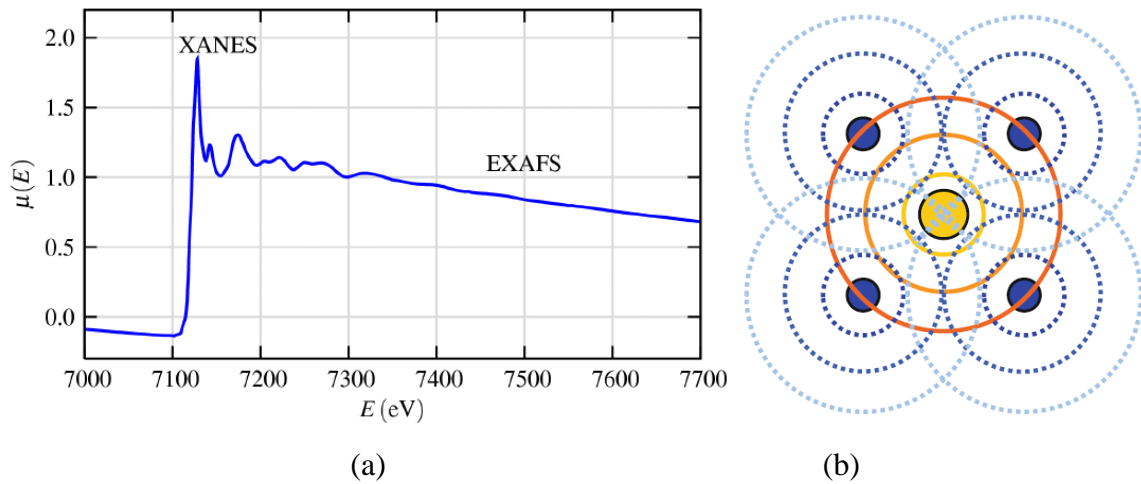


Figura 3.4: (a) Espectro de absorção de raios X mostrando as regiões de XANES e EXAFS [84]; (b) Esquema mostrando a onda radial associada ao fotoelétron emitido pelo átomo central e a onda retroespalhada pelos átomos vizinhos [82].

A outra região é conhecida como EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) que corresponde a parte do espectro de absorção com energia maior que ~30 eV acima da borda. Esta região é caracterizada por oscilações devido aos fenômenos de interferência construtiva e destrutiva entre as ondas emitidas pelo átomo emissor e a onda retroespalhada por um átomo vizinho, como mostrado na Figura 3.4b. O espectro EXAFS contém informações sobre o tipo e o número de átomos em coordenação com o átomo absorvedor, sua distância interatômica, e a desordem estrutural e térmica e pode ser compreendido em termos da equação de EXAFS que contém a contribuição de todos os espalhamentos possíveis [82]:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j N_j \frac{|f_j(k)|}{kR_j^2} \sin(2kR_j + \varphi(k) + \delta_j(k)) e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \quad (3.9)$$

Em que

$\chi(k)$ : coeficiente de absorção normalizado;

$R_j$ : distância entre o átomo  $j$  e o átomo absorvedor;

$\varphi(k)$ : defasagem devida ao átomo absorvedor;

$\delta_j(k)$ : defasagem devida ao átomo vizinho.

$N_j$ : número de átomos do tipo  $j$ ;

$S_0^2$ : fator de redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica;

$\lambda(k)$ : livre caminho médio do fotoelétron;

$f_j(k)$ : amplitude de retroespalhamento do fotoelétron pelo átomo vizinho  $j$ ;

$\sigma_j^2$ : fator de Debye Waller.

As medidas de absorção de raios X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) (localizado em Campinas-SP) na linha XAFS2 proposta XAFS01-8760. O estudo por absorção de raios X foi feito utilizando as cerâmicas. As medidas foram realizadas nas bordas L3 do Ce (5726 eV) do Tb (7519 eV) e do Eu (6983 eV). Os dados foram coletados no modo fluorescência, onde uma câmara de ionização posicionada antes da amostra mede a intensidade do feixe incidente,  $I_0$ , e um detector do estado sólido mede o sinal fluorescente  $I_f$ . O coeficiente de absorção é proporcional a razão ( $I_f/I_0$ ). Para medidas dos padrões foi utilizado o modo de transmissão. Neste arranjo, uma câmara de ionização posicionada antes da amostra mede a intensidade do feixe incidente,  $I_0$ , e uma segunda câmara mede a intensidade do feixe transmitido  $I_t$ . O coeficiente de absorção é proporcional a razão ( $I_t/I_0$ ). O processamento dos dados foi feito através dos softwares FEFF e IFEFFIT [85], utilizando as interfaces gráficas Athena e Artemis. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

### 3.12 Fotoluminescência

A luminescência se refere a emissão de luz por um material por meio de qualquer processo com exceção da radiação de corpo negro. O termo fotoluminescência (*photoluminescence*- PL) restringe esta definição para qualquer emissão de luz que resulta de um estímulo óptico. A detecção e análise desta emissão é amplamente utilizada como uma ferramenta analítica devido, principalmente, à sua sensibilidade e simplicidade. A sensibilidade é um dos pontos fortes da técnica PL, permitindo que baixas concentrações de material sejam analisadas. Entretanto, através dessa técnica é difícil de fazer uma análise quantitativa, e portanto, ela é aplicada principalmente para um estudo qualitativo [69].

Na fotoluminescência, um material ganha energia através da absorção de luz em algum comprimento de onda promovendo um elétron de um nível energético mais baixo para um nível de energia mais alto. Isto pode ser descrito como uma transição do estado fundamental para o estado excitado de um átomo ou molécula, ou a partir da banda de valência para a banda de condução de um cristal semiconductor. O sistema, então, sofre uma relaxação não radiativa e o elétron excitado vai para um nível mais estável, tal como a parte inferior da banda de condução ou o estado vibracional molecular menor. Em seguida, o elétron retorna para o estado fundamental emitindo luz - fotoluminescência [69].

A configuração mais comum para o estudo de PL é excitar a luminescência com luz de comprimento de onda fixo e medir a intensidade da emissão PL num dado intervalo de comprimentos de onda. As características das emissões, seja característica espectral ou



mudanças de intensidade, são então analisados para fornecer informações da amostra. O espectro assim obtido é chamado de espectro de emissão.

Em vez de varrer o comprimento de onda de emissão, podemos fixar a emissão e varrer o comprimento de onda de excitação. Neste caso, o espectro é chamado de espectro de excitação.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas na Universidade de Clemson (US) em parceria com o Dr. Luiz Gustavo Jacobsohn que é professor do departamento de engenharia de materiais e pesquisador do *Center for Optical Materials Science and Engineering Technologies* (COMSET). Para este estudo foi usado um espectrofluorímetro Flurolog 3 da Horiba equipado com uma lâmpada de xenônio (450 W).

### 3.13 Radioluminescência

As medidas de radioluminescência (RL) foram realizadas a temperatura ambiente sob excitação com raios X, no difratômetro da *Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC*, usando radiação  $K\alpha$  do cobalto operando em 40 kV/40 mA. O ângulo entre o feixe e a amostra foi fixado em  $80^\circ$ , e em seguida foi acoplado em frente à amostra uma fibra óptica conectada a um espectrômetro da *Ocean Optics HR2000*. Esse espectrômetro possui detectores do tipo CCD com 2048 linhas, num arranjo que permite em uma única medida ler todo o espectro de 200 nm a 1100 nm. O sinal coletado pelo espectrômetro é então enviado para um computador para processamento e análise. A Figura 3.5 ilustra um esquema do arranjo utilizado nas medidas de RL. Para cada composição foram utilizadas 8 amostras para a obtenção das curvas da intensidade total integrada e foram utilizadas as mesmas condições e geometria.

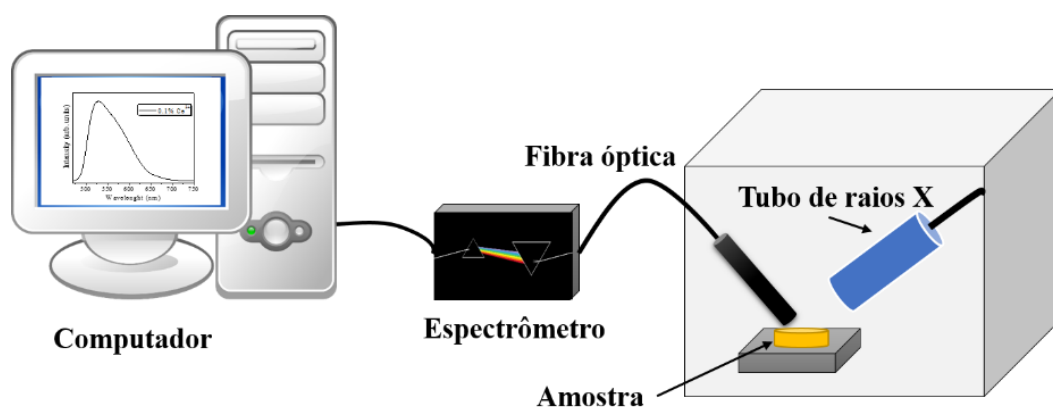


Figura 3.5: Esquema do arranjo experimental das medidas de radioluminescência.

### 3.14 Termoluminescência

As medidas de termoluminescência foram feitas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - utilizando uma leitora Harshaw modelo 3500. Todas as cerâmicas foram irradiadas com radiação gama usando uma fonte de cobalto 60, em um irradiador industrial *GammaCell*. A dose utilizada foi de 5 Gy e aquelas com baixa sensibilidade foi utilizado 50 Gy. A taxa de dose do irradiador é de 316 mGy/s. O intervalo de temperatura utilizado para a análise foi da temperatura ambiente até 500 °C. Para este estudo foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10 °C/s e as medidas foram realizadas imediatamente após a irradiação.

## *Capítulo 4*

### *Resultados*

## 4 Resultados

Neste capítulo serão inicialmente apresentados os resultados obtidos no início do trabalho (Seção 4.1) em que as amostras de YAG dopadas com cério apresentaram fase espúria devido a desvio de estequiometria nos reagentes utilizados. A exposição destes resultados se deve ao fato de que seu estudo preliminar foi essencial para o desenvolvimento e continuidade do trabalho, haja vista que a metodologia para a sinterização a laser foi sendo delineada a partir destas amostras. Além disso, a experiência adquirida durante a sinterização destas amostras foi fundamental para o aprimoramento do aparato experimental. Em seguida serão apresentados os resultados relativos as amostras de YAG com diferentes concentrações de dopantes (Ce, Tb e Eu).

### 4.1 Estudo preliminar da sinterização a laser

#### 4.1.1 Síntese

Após a síntese pelo método Pechini conforme descrito na seção 3.1, foram realizadas medidas de DTA/TG da resina precursora do YAG:Ce ( $\text{Y}_{0,995}\text{Ce}_{0,005}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) com o intuito de estimar a temperatura necessária para a calcinação dos pós. Na Figura 4.1 são apresentadas as curvas de DTA e TG da solução precursora do YAG:Ce. Como pode ser visto, há vários processos de decomposição, os quais foram divididos em três estágios.

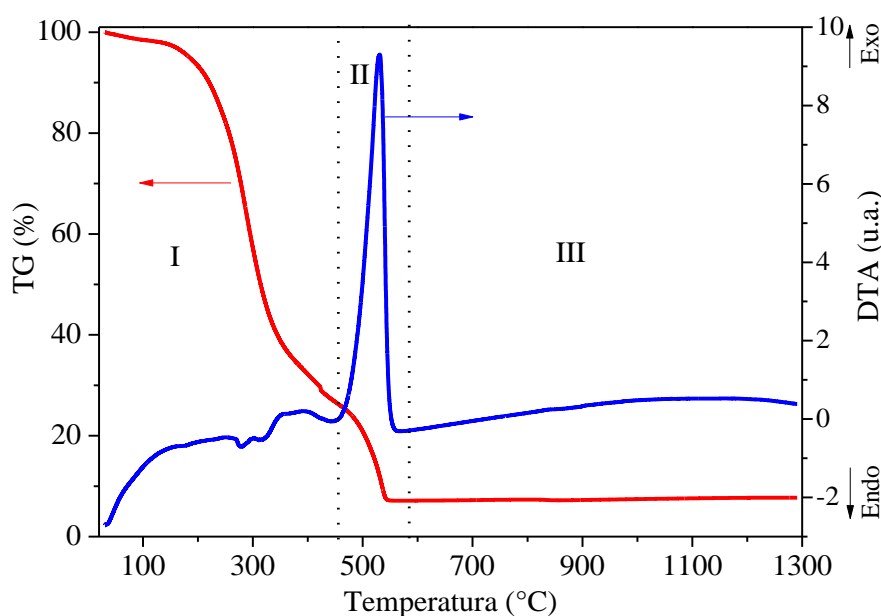


Figura 4.1: Curvas de análise térmica (DTA/TG) da resina precursora do YAG:Ce após secagem a 100 °C/24h.

No primeiro estágio, que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 460 °C, é dependente basicamente dos precursores de partida, havendo a presença de dois picos endotérmicos e um exotérmico, acompanhados por uma perda de massa em torno de 75%. Isso ocorreu, principalmente, devido às reações: endotérmicas - de hidrólise, condensação e evaporação; e exotérmicas - decomposição e evaporação de compostos orgânicos [2]. Além disso, é possível observar que até aproximadamente 200 °C há somente uma perda pequena de massa. Isso é atribuído a secagem que possibilitou a eliminação de grande parte da água presente na solução original. No segundo estágio (acima de 460 °C) ocorre perda de massa de aproximadamente 20% com a presença de um pico exotérmico bastante intenso, relacionado com reações de combustão [86].

Com o objetivo de analisar em maior detalhe a região III da Figura 4.1, foi realizada uma pré-calcinação a 600 °C por 5 h para remoção da maior parte da matéria orgânica e assim melhorar a resolução dos eventos que ocorrem acima desta temperatura. Em seguida, foi feita uma nova medida de DTA/TG até 1200 °C (Figura 4.2) usando as mesmas condições anteriores. Neste gráfico, pode-se notar que não houve perda de massa entre 800 °C e 1200 °C e foi observado a presença de três picos exotérmicos. De acordo com Carvalho et al. [87] e Guang Li et al. [8] estes picos estão relacionados com a cristalização do YAP ( $\text{YAlO}_3$ ) (942 °C), do YAG (1015 °C) e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1100 °C). A verificação destes eventos pôde ser confirmada por meio da técnica de difração de raios X.

Na Figura 4.3 é apresentado o difratograma de raios X do pó calcinado a 1000 °C/6h. O difratograma do pó apresentou fase majoritária do YAG com a presença de uma pequena quantidade da fase YAP, corroborando com os resultados de DTA/TG. Os difratogramas foram indexados de acordo com as fichas cristalográficas do YAG (PDF-33-0040) e do YAP (PDF-074-1334).

De acordo com Veroneze [88], durante a síntese do YAG existe uma certa quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainda amorfo juntamente com o YAP, como fases intermediárias, as quais vão reagir entre si à medida que a temperatura aumenta para produzir o YAG de acordo com seguinte reação:



Com a finalidade de investigar o pico em 1100 °C na curva de DTA (Figura 4.2), o pó foi agora calcinado a 1100 °C/2h. Como pode ser visto (Figura 4.3), a fase YAP foi suprimida com o aumento da temperatura e houve a formação de uma pequena quantidade da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Também foi observado que mesmo elevando a temperatura de tratamento as amostras ainda apresentaram a segunda fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , confirmando um possível desvio estequiométrico durante a síntese.

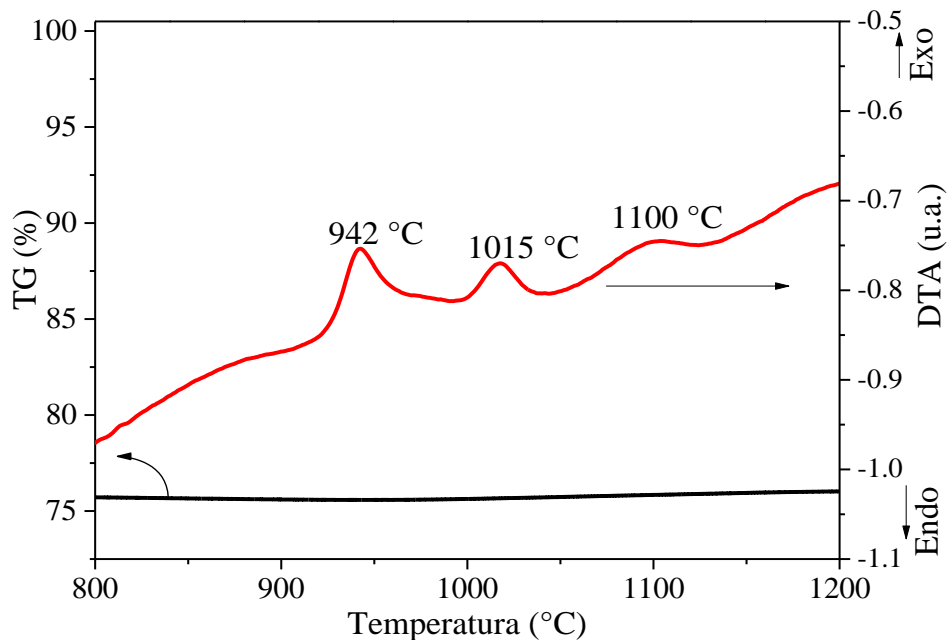


Figura 4.2: Curvas de análise térmica (DTA/TG) do pó de YAG:Ce pré-calcinado a 600 °C/5h.

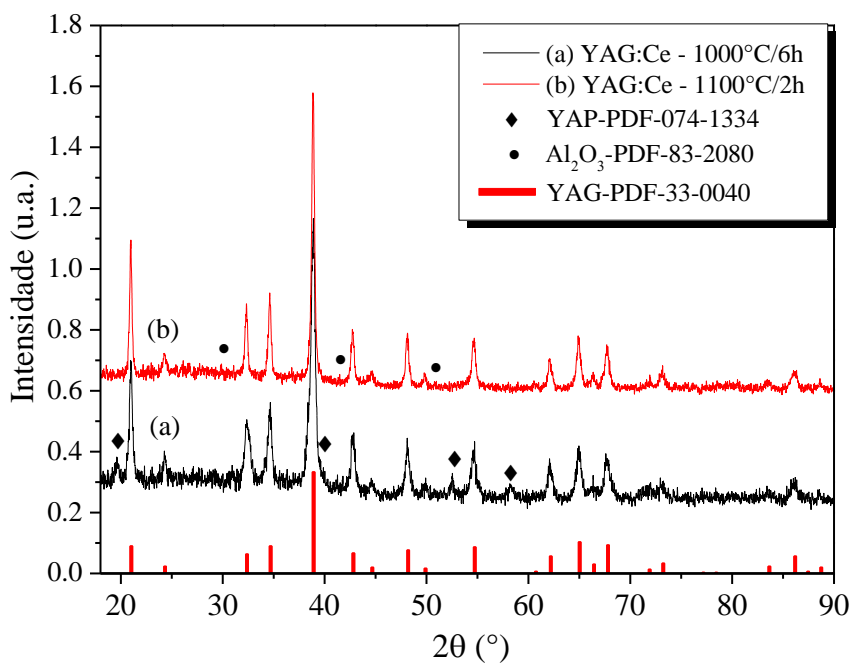


Figura 4.3: Difratoograma de raios X dos pós de YAG:Ce calcinados a 1000 °C/6h (a), 1100°C/2h (b) e os padrões do YAP (PDF-074-1334), do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF-83-2080) e do YAG (PDF-33-0040).

#### 4.1.2 Sinterização a laser e caracterização microestrutural

A sinterização dos pós de YAG:Ce foi realizada usando a técnica de sinterização a laser seguindo uma rampa de aquecimento como ilustrada na Figura 4.4. Nesta figura é apresentada a densidade de potência do feixe laser incidente sobre a amostra em função do tempo de irradiação. Como pode ser visto, há a presença de dois patamares, o primeiro é para a retirada do ligante orgânico e o segundo é o responsável pelo processo de densificação das amostras. Neste segundo patamar foi utilizado uma densidade de potência de  $3,1 \text{ W/mm}^2$  por 90s.

Com a finalidade de otimizar o processo de obtenção das cerâmicas, diversas configurações de sinterização foram utilizadas: tempo de calcinação dos pós, diferentes tempos de patamar, diferentes taxas de aquecimento, desenvolvimento de um porta amostra para a sinterização (base), etc. Na Tabela 4.1 são apresentadas algumas das condições que mais influenciaram o processo de densificação das cerâmicas juntamente com suas respectivas densidades medidas utilizando o método de imersão de Arquimedes.

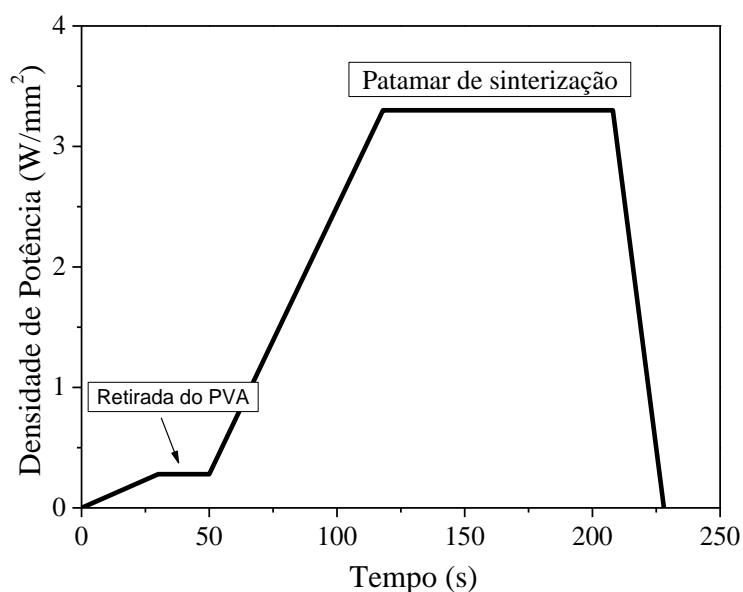


Figura 4.4: Representação da curva de densidade de potência utilizada durante o processo de sinterização a laser.

Tabela 4.1: Relação entre as condições de sinterização e a densidade das cerâmicas.

<i>Condição</i>	<i>Tempo de calcinação</i>	<i>Taxa de aquecimento</i>	<i>Tempo de patamar</i>	<i>Base</i>	<i>Densidade</i>
1	1000 °C/2h	0,072 $\text{W/mm}^2\text{s}$	30 s	com base	$89 \pm 1\%$
2	1000 °C/4h	0,072 $\text{W/mm}^2\text{s}$	30 s	com base	$91 \pm 1\%$
3	1000 °C/6h	0,13 $\text{W/mm}^2\text{s}$	30 s	com base	$90 \pm 1\%$
4	1000 °C/6h	0,072 $\text{W/mm}^2\text{s}$	30 s	com base	$93 \pm 1\%$
5	1000 °C/6h	0,024 $\text{W/mm}^2\text{s}$	30 s	com base	$94 \pm 1\%$
6	1000 °C/6h	0,024 $\text{W/mm}^2\text{s}$	60 s	com base	$96 \pm 1\%$
7	<b>1000 °C/6h</b>	<b>0,024 <math>\text{W/mm}^2\text{s}</math></b>	<b>90 s</b>	<b>com base</b>	<b><math>97 \pm 1\%</math></b>
8	1000 °C/6h	0,024 $\text{W/mm}^2\text{s}$	120 s	com base	$97 \pm 1\%$
9	1000 °C/6h	0,024 $\text{W/mm}^2\text{s}$	90 s	sem base	$94 \pm 1\%$

O primeiro parâmetro estudado que influenciou bastante a microestrutura e a densidade das cerâmicas foi a condição de calcinação dos pós. Na Figura 4.5 são apresentadas imagens de MEV das cerâmicas sinterizadas sob a mesma condição, com pós calcinados a 1000 °C por 2h (Figura 4.5a) e por 6h (Figura 4.5b). Claramente é possível ver a diferença microestrutural entre as duas amostras. Partindo do pó calcinado por 2h (Condição 1, Tabela 4.1), as cerâmicas apresentaram uma superfície bastante irregular que revela a baixa qualidade da sinterização. Já aumentando o tempo de calcinação para 4h (Condição 2) e para 6h (Condição 4) (Figura 4.5b) houve uma melhora considerável na microestrutura das cerâmicas e consequentemente aumento da densidade.

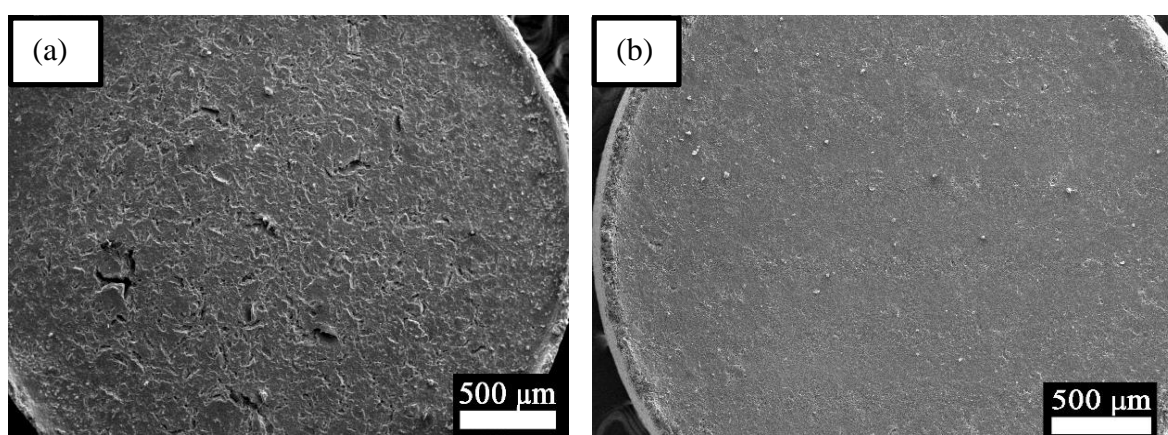


Figura 4.5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da cerâmica obtida a partir do pó calcinado a (a) 1000 °C/2h e a (b) 1000 °C/6h.

Outro parâmetro que influenciou consideravelmente a densidade e a microestrutura das cerâmicas foi a taxa na qual variava a densidade de potência do laser sobre (taxa de aquecimento) a amostra. A medida que aumentamos a taxa de aquecimento, as cerâmicas apresentaram uma superfície heterogênea (Figura 4.6a e Figura 4.6b), acompanhada de uma diminuição em suas densidades (Tabela 4.1). Isso sugere que taxas menores favorece a densificação durante a sinterização. A utilização de taxas maiores pode ocasionar uma brusca evaporação dos gases aprisionados que não tenham sido eliminados durante o primeiro patamar na rampa de sinterização.

O terceiro parâmetro analisado foi o tempo de patamar na potência máxima. Foram realizados testes com patamares de 30 s (Condição 5), 60 s (Condição 6) e 90 s (Condição 7). Foi observada uma variação significativa principalmente na densidade relativa das cerâmicas sinterizadas. A Figura 4.7 apresenta imagens de MEV da região fraturada das cerâmicas sinterizadas por 30 s (Figura 4.7a) e 90 s (Figura 4.7b). É possível observar uma redução considerável da porosidade com o aumento do tempo de patamar e consequentemente uma



maior densidade foi obtida. Assim como ocorre no processo de sinterização convencional, o tempo de patamar é muito importante para a eliminação dos poros internos nas cerâmicas. Entretanto, observamos que utilizando tempos maiores de sinterização não foi observado melhora na densidade das cerâmicas.

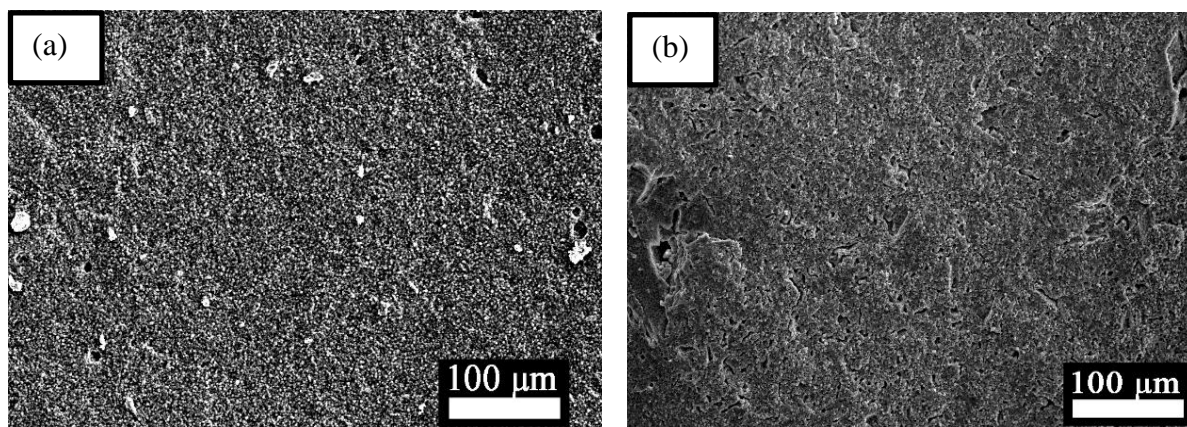


Figura 4.6: Imagens da superfície das cerâmicas sinterizadas usando uma taxa de (a) 0,024 W/mm<sup>2</sup>/s (Condição 3) e (b) 0,13 W/mm<sup>2</sup>/s (Condição 5).

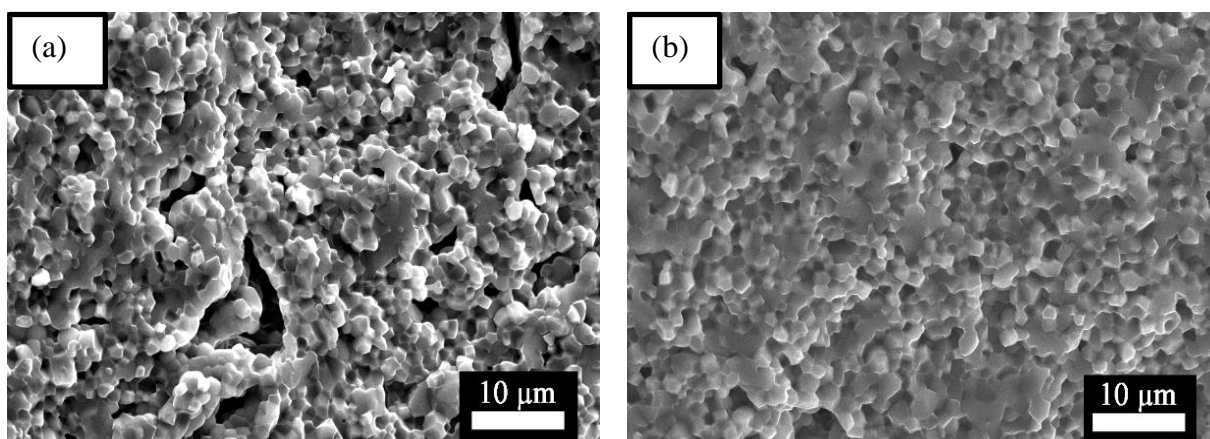


Figura 4.7: Micrografia da superfície fraturada das cerâmicas sinterizadas com patamar de (a) 30 s (densidade = 94±1 %) e (b) 90 s (densidade = 97±1 %).

Além das condições até aqui mencionadas, um problema que sempre está presente na sinterização a laser é a heterogeneidade entre o centro e a borda das cerâmicas. Como pode ser visto nas Figura 4.8, o tamanho médio de grãos diminui e a porosidade aumenta à medida que nos afastamos do centro (Figura 4.8a) para a borda (Figura 4.8b) da amostra. Este mesmo comportamento foi observado por Macedo e Hernandes [36], na sinterização de cerâmicas de Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, e por Silva [13] em cerâmicas de titanato de bário e cálcio. De acordo com os autores, este comportamento se deve, principalmente, ao perfil gaussiano do feixe laser que incide sobre a superfície da amostra, proporcionando um gradiente de temperatura radial, com temperaturas maiores no centro e menores na borda do corpo cerâmico durante a sinterização.

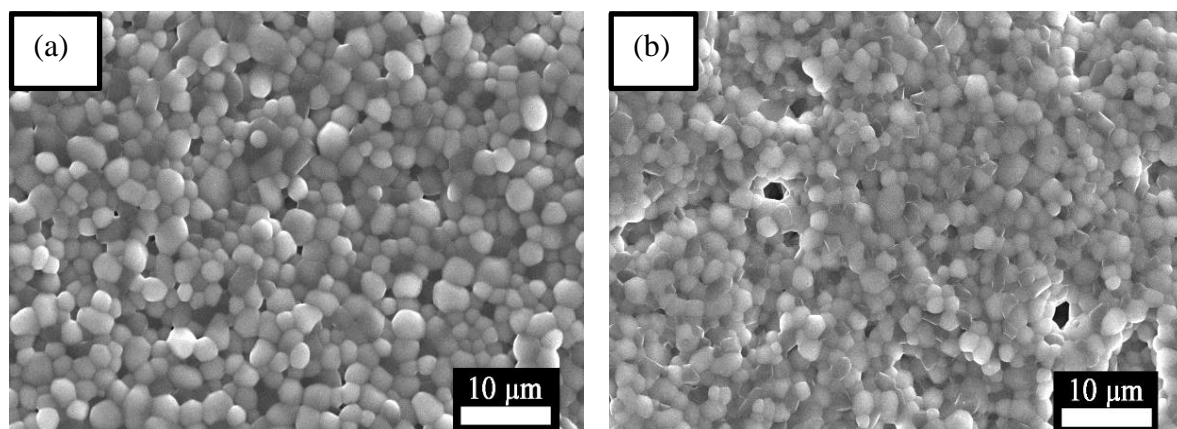


Figura 4.8: Imagem da superfície das cerâmicas da região do centro e da borda antes do uso da base (a) centro e (b) borda.

Neste trabalho foi verificado que, além do perfil do feixe do laser, a perda excessiva de calor para o ambiente na região da borda também contribuía consideravelmente para a heterogeneidade microestrutural nas amostras. Para tentar resolver esse problema, foi desenvolvida uma base cilíndrica com uma depressão na região central para acondicionamento da amostra durante a sinterização (Figura 4.9a). Este procedimento permitiu diminuir o gradiente térmico entre as duas regiões (centro e borda) evitando a perda excessiva de calor próximo a borda. Na Figura 4.9 é apresentado imagens da base, de uma cerâmica à verde e uma cerâmica sinterizada (Figura 4.9a). Também podemos observar as imagens de MEV da região central (Figura 4.9b) e da região de borda (Figura 4.9c) das cerâmicas sinterizadas utilizando a base confeccionada. Como pode ser visto, há uma excelente homogeneidade de tamanhos de grãos entre o centro e a borda (como comparativo verifique também a Figura 4.8) e como consequência há um aumento na densidade dos corpos cerâmicos. Este resultado indica que o calor foi distribuído de forma mais homogênea na superfície da amostra, e representou um grande avanço para a sinterização de corpos cerâmicos homogêneos em nosso grupo de pesquisa.

Ainda com relação as imagens da Figura 4.9, é possível ver a diferença de tonalidade entre os grãos, sugerindo a presença de duas fases com composições químicas diferentes. Esta confirmação foi feita por meio da análise composicional por EDS bem como pela obtenção de imagens de MEV utilizando elétrons retroespalhados (Figura 4.10). Claramente são observados grãos mais claros e mais escuros (Figura 4.10a). Comparando os espectros de EDS nas duas regiões (Figura 4.10b e Figura 4.10c) pode ser visto que as proporções relativas entre os picos referentes ao Y e ao Al são diferentes. Na região 1 há mais Y do que na região 2. Os valores das concentrações dos elementos estão resumidos na Tabela 4.2. Note que a razão Y/Al para a região 1 é igual a 0,55, sendo o valor nominal para a fase YAG igual a 0,6, enquanto que na

região 2 a razão é 0,05. Adicionalmente, na Figura 4.11, é apresentado o difratograma de raios X desta amostra, no qual é possível confirmar a presença da fase majoritária do YAG com uma pequena quantidade da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Portanto, pode-se concluir que os grãos mais claros são da fase YAG e os mais escuros são da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que conforme veremos nas seções seguintes será eliminada corrigindo a estequiometria durante a síntese dos pós.

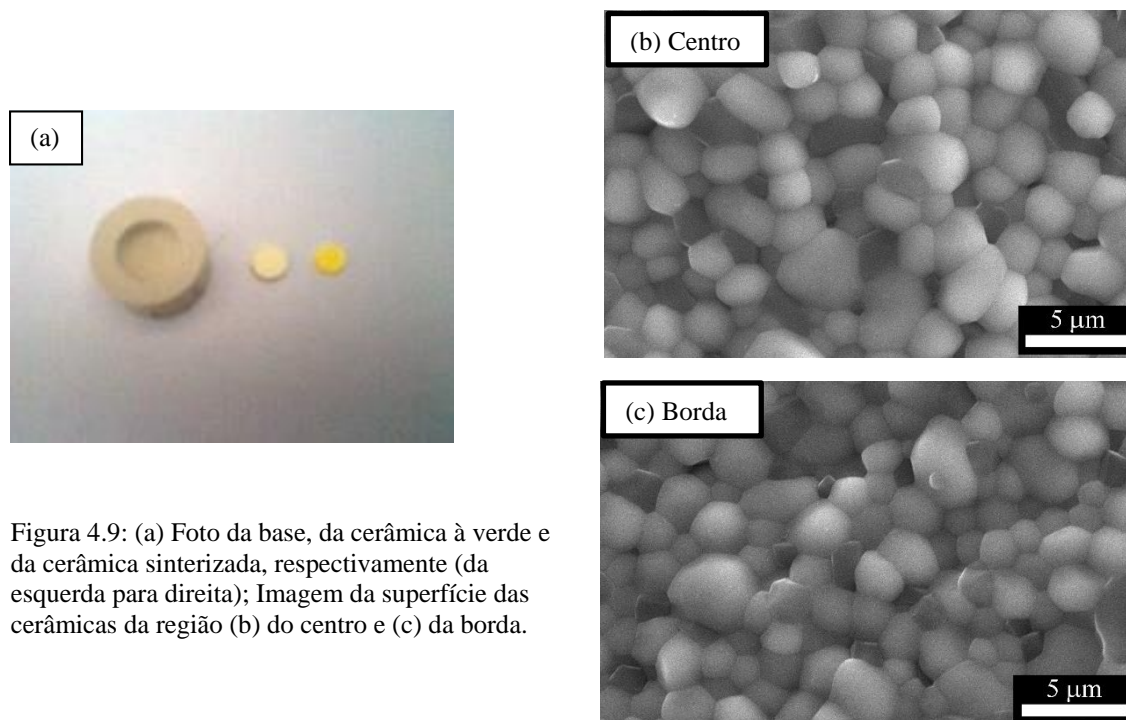


Figura 4.9: (a) Foto da base, da cerâmica à verde e da cerâmica sinterizada, respectivamente (da esquerda para direita); Imagem da superfície das cerâmicas da região (b) do centro e (c) da borda.

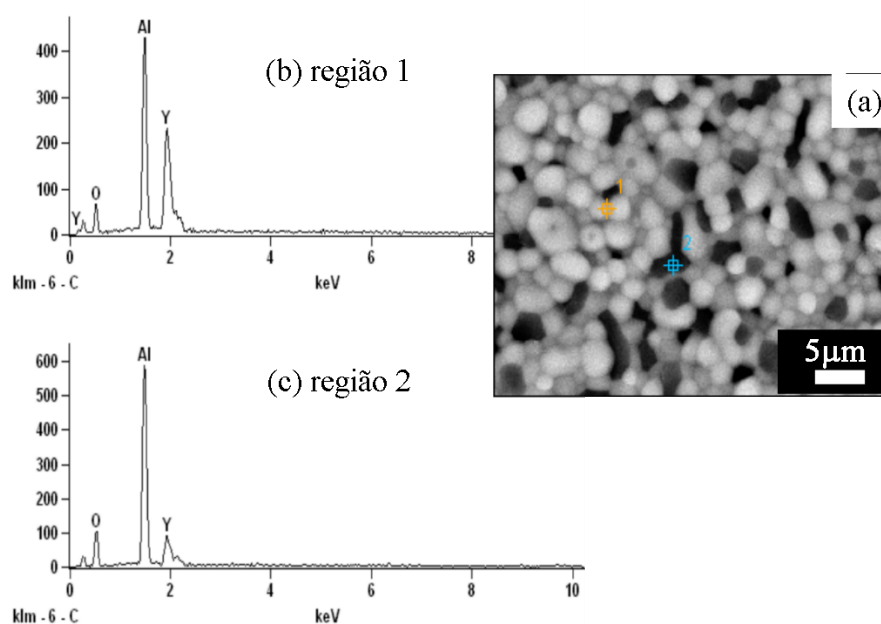
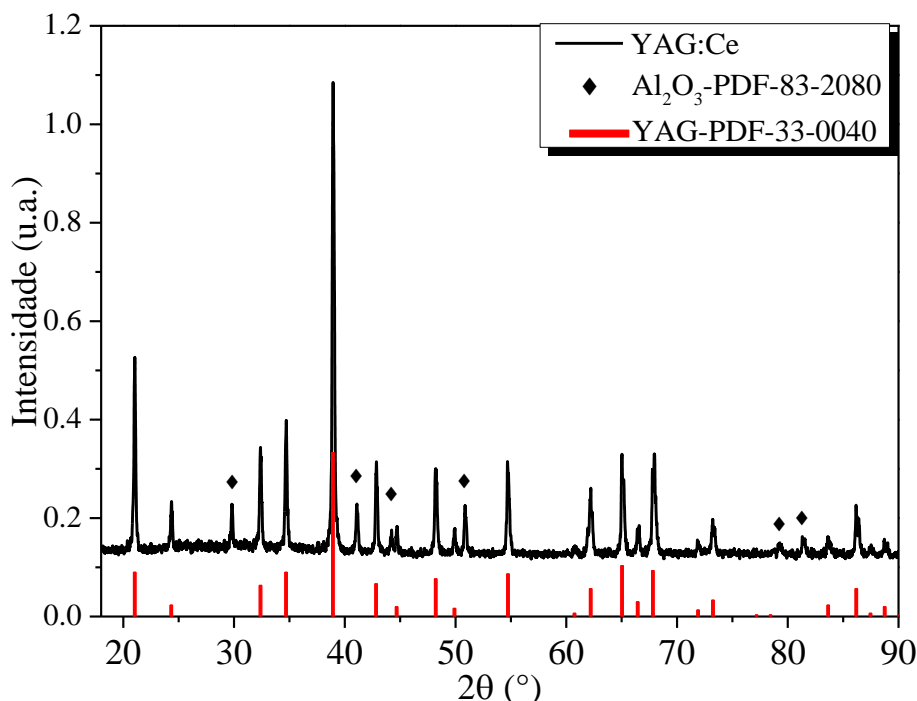


Figura 4.10: (a) Imagem de MEV da cerâmica. (b) Espectro de EDS da região 1; e (c) Espectro de EDS da região 2.

Tabela 4.2: Concentração de íons metálicos presentes nas amostras obtidos por EDS.

	<i>Região 1</i>	<i>Região 2</i>
<i>Elemento</i>	<i>Quantidade em mol (%)</i>	<i>Quantidade em mol (%)</i>
<b>O</b>	$58,0 \pm 3$	$60,4 \pm 2$
<b>Al</b>	$27,1 \pm 0,5$	$37,5 \pm 0,4$
<b>Y</b>	$14,9 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,3$

Figura 4.11: Difratomogramas de raios X das cerâmicas de YAG:Ce sinterizadas a laser e os padrões do YAG (PDF-33-0040) e do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF-83-2080)

#### 4.1.3 Conclusões da seção

Nesta etapa do trabalho foram definidas condições de síntese de pós de YAG dopados com cério, na estequiometria  $(Y_{0,995}Ce_{0,005})_3Al_5O_{12}$ , pelo método dos precursores poliméricos. Os pós calcinados a 1000 °C/6h apresentaram fase majoritária do YAG com a presença de pequena quantidade da fase YAP. Após a sinterização, usando a técnica de sinterização a laser, foi observada a presença de uma pequena quantidade da fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que foi confirmada por meio de estudos de DRX e EDS. A causa da presença do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deve a erros estequiométricos durante o processo de síntese dos pós. Além disso, foram estudados os parâmetros que mais influenciaram na sinterização a laser dos pós de YAG, tais como o tempo de calcinação dos pós, taxa de aquecimento e tempo de patamar. Para a modificação e otimização da técnica, foi desenvolvida uma base cilíndrica com uma depressão na região central que permitiu o acondicionamento da amostra durante a sinterização. Este procedimento proporcionou uma considerável redução do gradiente térmico entre as regiões de centro e borda, diminuindo a

perda de calor próximo a borda, possibilitando, portanto, a obtenção de cerâmicas com alta densidade relativa (97%), distribuição homogênea de tamanho de grãos entre o centro e a borda. A inserção da base para a sinterização a laser representou um grande avanço para a sinterização de corpos cerâmicos em outros sistemas. Baseado nos resultados apresentados até o momento a melhor condição para a sinterização das cerâmicas foi seguindo a taxa de aquecimento de  $0,024 \text{ W/mm}^2\cdot\text{s}$  com tempo de patamar de 90s.

## 4.2 Síntese dos pós com diferentes concentrações de dopantes

Os pós foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos na estequiometria  $(Y_{1-x}RE_x)_3Al_5O_{12}$  (RE= Ce, Eu, Tb) com  $x=0,001$ ;  $0,003$ ;  $0,005$ ;  $0,01$  e  $0,02$ . A principal alteração com relação ao procedimento adotado na seção anterior foi a utilização de reagentes mais novos e com um maior controle de contaminantes. A nomenclatura adotada para as amostras foi YAG:yRE, em que y é a porcentagem do dopante relativa ao Y em mol% e RE indica o terra rara estudado. Por exemplo, o YAG:0.1Ce representa a amostra de YAG dopada 0,1 mol% ( $x = 0,001$ ) de Ce.

Na Figura 4.12 são apresentadas as curvas de DTA e TG da solução precursora do YAG:0.5Tb após secagem a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24h. As curvas apresentam características semelhantes às observadas e discutidas na Figura 4.1, com exceção apenas da 3ª região. Neste caso, foi observado a presença de um pico exotérmico em  $978\text{ }^{\circ}\text{C}$  sem nenhuma perda de massa. A presença deste pico está relacionado com a cristalização do YAG e possui valor próximo ao observado por Singh [86].

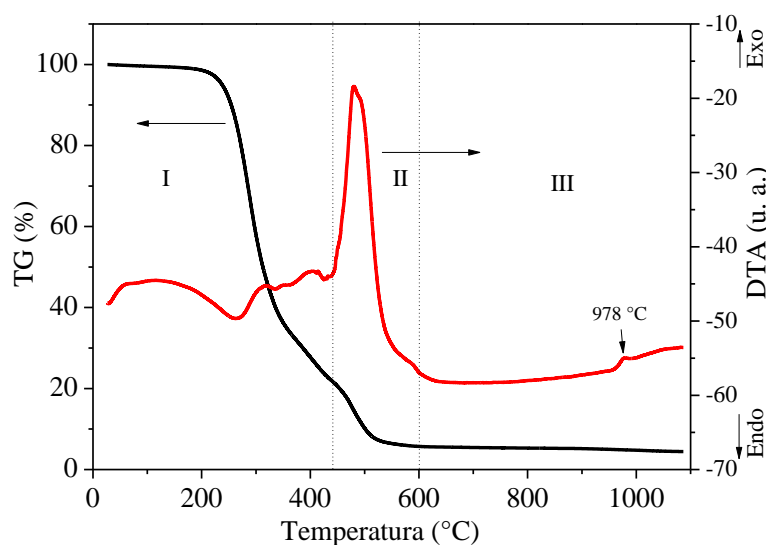


Figura 4.12: Curvas de análise térmica da resina precursora do YAG:0.5Tb após secagem a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ . Os números indicam as três regiões de decomposição térmica.

Nas Figura 4.13a, b e c, são apresentados os difratogramas de raios X dos pós calcinados a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$  para todas as composições estudadas. Os difratogramas dos pós apresentaram fase única do YAG (PDF-33-0040), corroborando os resultados de DTA/TG que indicaram que a formação da fase cristalina ocorreria em temperaturas em torno de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Através destes resultados não foi possível observar qualquer mudança nos difratogramas ocasionado pela variação da concentração do dopante. Isto, possivelmente, se deve à baixa concentração usada neste trabalho. É importante notar que para obter pós de YAG com fase única usando o método

de reação do estado sólido é necessário calcinar os pós em temperaturas em torno de 1500 °C [89], enquanto que neste trabalho, usando o método dos precursores poliméricos, a fase única foi obtida em uma temperatura muito abaixo.

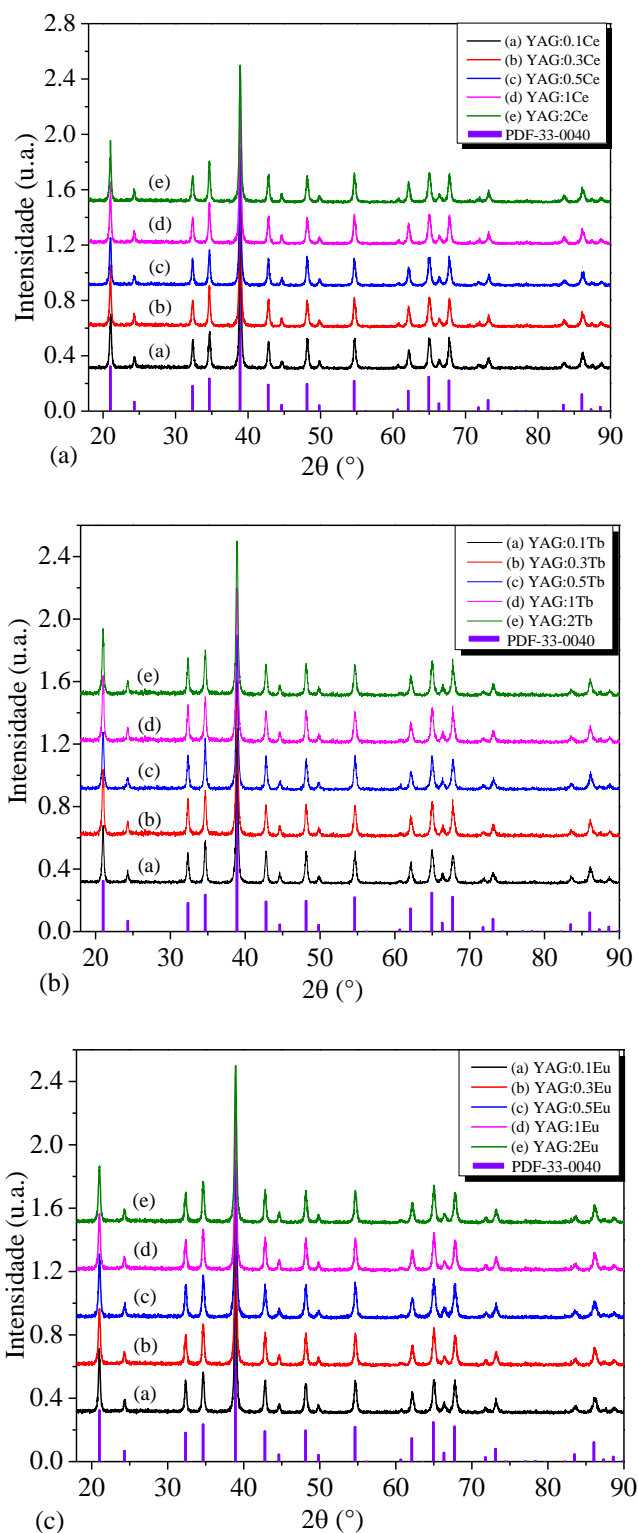


Figura 4.13: Difratomogramas de raios X dos pós de YAG:Ce (a), YAG:Tb (b) e YAG:Eu (c) calcinados a 1000 °C/2h.

### 4.3 Sinterização a laser e caracterização microestrutural

A sinterização foi feita de forma semelhante à apresentada na seção anterior, com a seguinte modificação: não foi feito o primeiro patamar, já que não foi utilizado PVA para a compactação dos pós. Esta alteração foi resultado da melhor compactação obtida utilizando pós calcinados com um tempo de patamar menor (2h) em relação aqueles reportados na seção anterior (6h).

A concentração real dos dopantes foi determinada por meio da análise pela técnica de fluorescência de raios X. Na Tabela 4.3 estão apresentados os valores das concentrações nominal (inicialmente calculada antes da síntese) e real dos dopantes (obtidas por medidas de XRF) nas amostras estudadas. Como podemos ver, os resultados estão em plena concordância com o esperado, ou seja, não houve variação significativa na estequiometria do dopante durante a produção. É importante observar que a diferença entre o valor nominal e o real está relacionado principalmente com variações na pesagem do reagente precursor, uma vez que a quantidade de dopante utilizada é bastante pequena.

Tabela 4.3: Concentração nominal e real, obtida por XRF, dos dopantes nas amostras estudadas.

<i>Amostra</i>	<i>Nominal (mol%)</i>	<i>Real (mol%)</i>
<b>YAG:0.1Ce</b>	0,07	0,10
<b>YAG:0.3Ce</b>	0,21	0,28
<b>YAG:0.5Ce</b>	0,35	0,48
<b>YAG:1Ce</b>	0,70	1,01
<b>YAG:2Ce</b>	1,41	2,00
<b>YAG:0.1Tb</b>	0,08	0,09
<b>YAG:0.3Tb</b>	0,24	0,33
<b>YAG:0.5Tb</b>	0,40	0,52
<b>YAG:1Tb</b>	0,80	0,99
<b>YAG:2Tb</b>	1,60	2,01
<b>YAG:0.1Eu</b>	0,08	0,11
<b>YAG:0.3Eu</b>	0,23	0,23
<b>YAG:0.5Eu</b>	0,38	0,42
<b>YAG:1Eu</b>	0,77	0,82
<b>YAG:2Eu</b>	1,53	1,44

Nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 são apresentadas imagens de MEV da superfície e da superfície fraturada (detalhe) das cerâmicas de YAG:Ce, YAG:Tb e YAG:Eu, respectivamente, sinterizadas a  $P_{max} = 3,1 \text{ W/mm}^2$  por 90 s. Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados de tamanho médio de grãos e densidade relativa das cerâmicas estudadas. As amostras YAG:0.1Ce



(Figura 4.14a), YAG:0.3Ce (Figura 4.14b) e YAG:0.5Ce (Figura 4.14c) apresentaram boa microestrutura com grãos bem definidos e alta densidade relativa, enquanto que, as amostras YAG:1Ce (Figura 4.14d) e YAG:2Ce (Figura 4.14e) apresentaram menores densidade e tamanho médio de grãos e maior concentração de poros internos. Claramente é possível ver a diferença microestrutural entre esses dois conjuntos de amostras, que pode estar associada à maior concentração do dopante, que pode modificar sensivelmente a cinética de sinterização. Nestas amostras não foram realizados ensaios de sinterização com densidades de potência maiores.

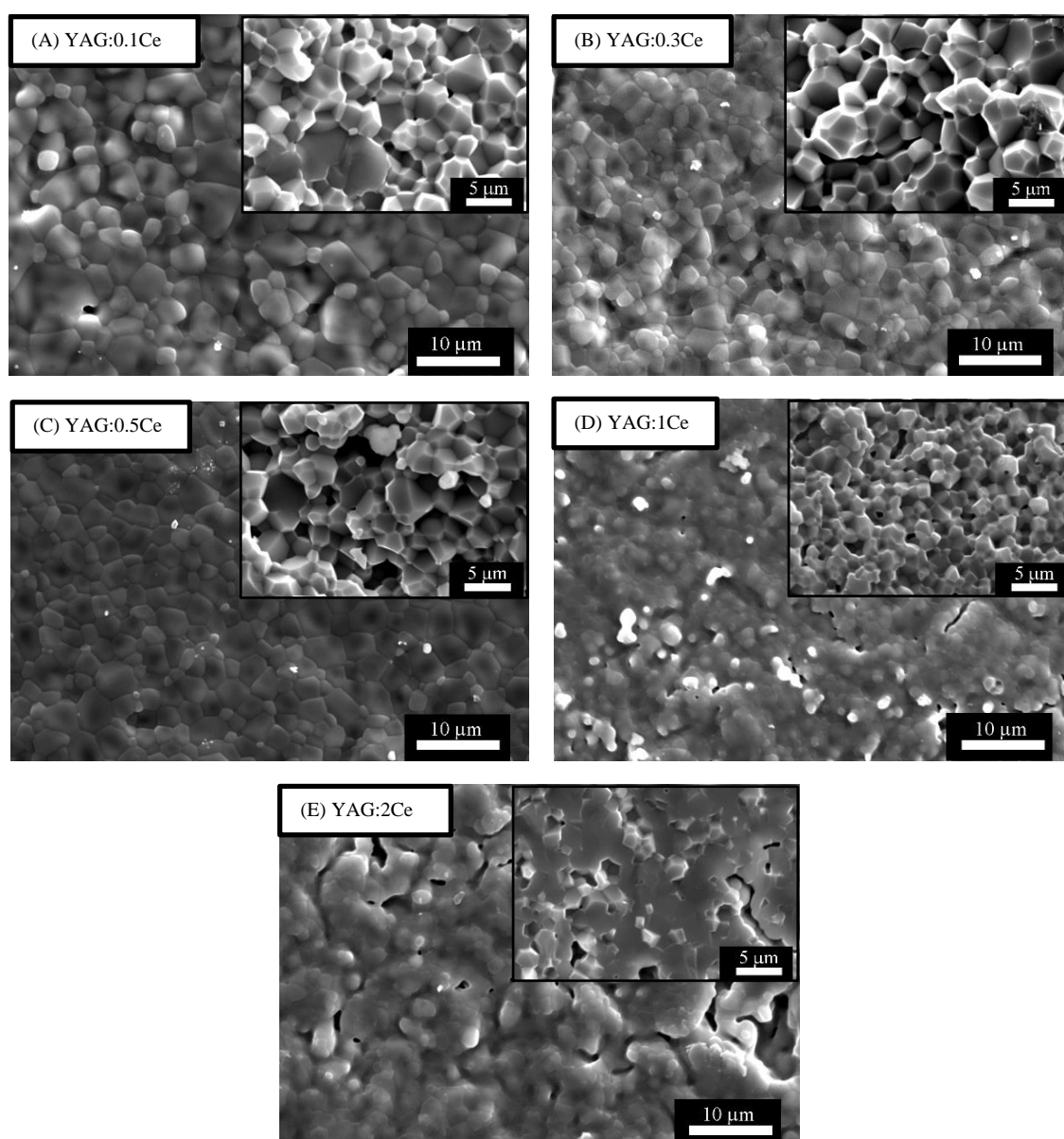


Figura 4.14: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da região fraturada (detalhe) das cerâmicas: (A) YAG:0.1Ce, (B) YAG:0.3Ce, (C) YAG:0.5Ce, (D) YAG:1Ce e (E) YAG:2Ce.

Nas cerâmicas dopadas com Tb (Figura 4.15), pode ser observado que todas apresentaram uma boa microestrutura com grãos bem definidos e com uma pequena quantidade de poros na superfície e no interior da cerâmica, e alta densidade relativa (Tabela 4.4).

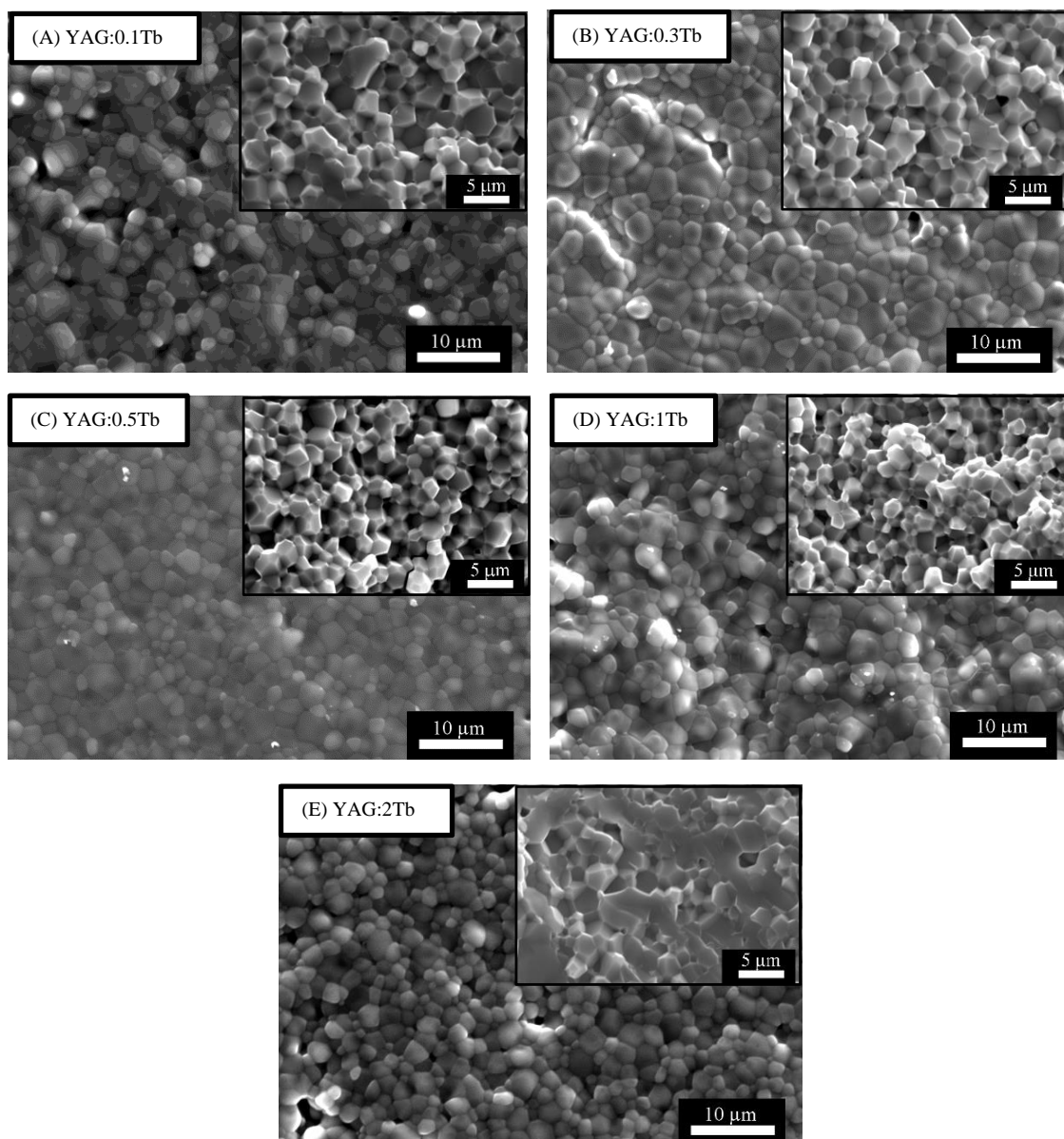


Figura 4.15: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da região fraturada (detalhe) das cerâmicas: (A) YAG:0.1Tb, (B) YAG:0.3Tb, (C) YAG:0.5Tb, (D) YAG:1Tb e (E) YAG:2Tb.

Já as cerâmicas dopadas com Eu (Figura 4.16) apresentaram boa microestrutura, porém, as cerâmicas YAG:0.3Eu (Figura 4.16b) e YAG:0.5Eu (Figura 4.16c) apresentaram maior porosidade e conseqüentemente menor densidade relativa.

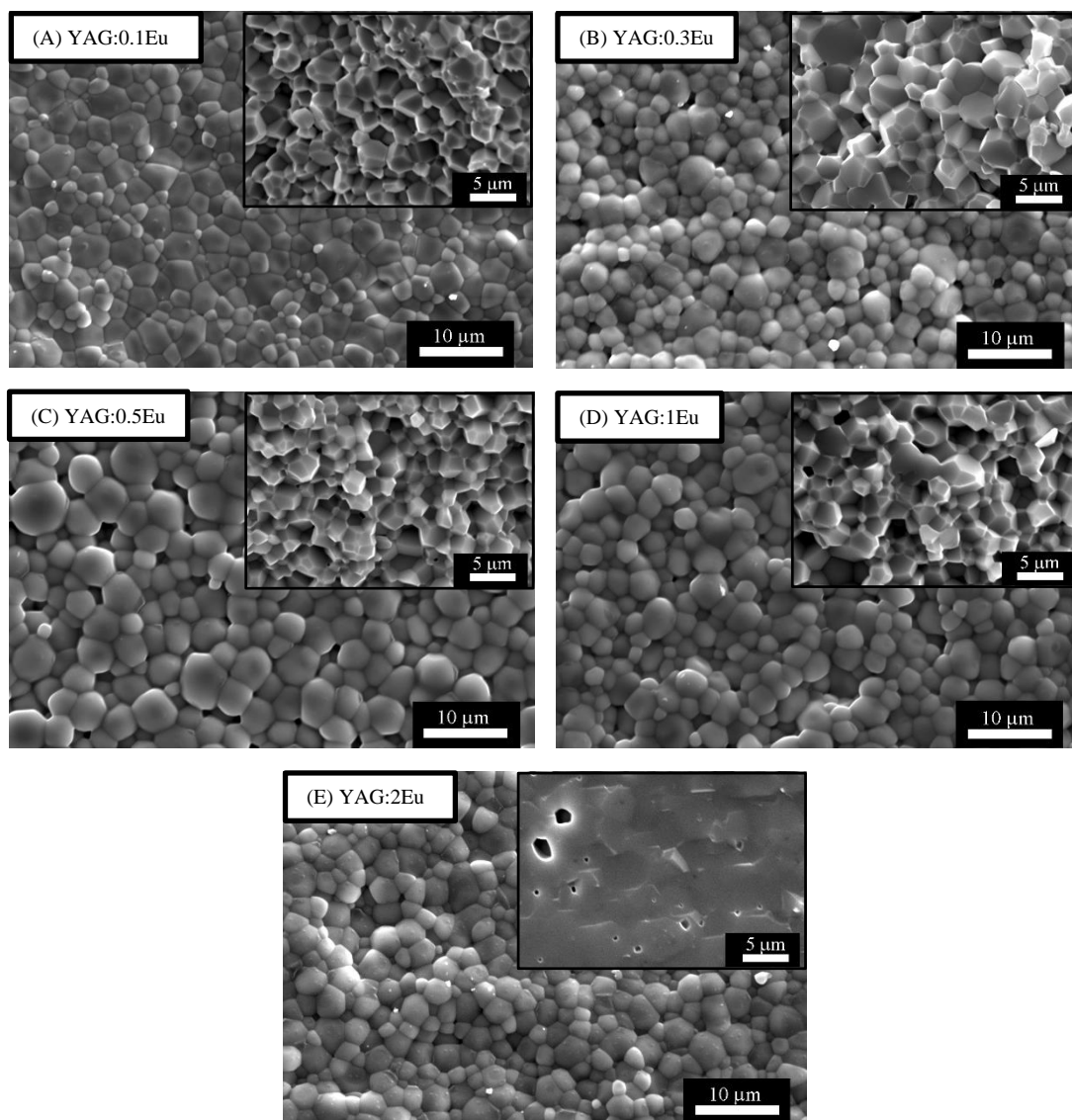


Figura 4.16: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da região fraturada (detalhe) das cerâmicas: (A) YAG:0.1Eu, (B) YAG:0.3Eu, (C) YAG:0.5Eu, (D) YAG:1Eu e (E) YAG:2Eu.

É importante ressaltar que para obter cerâmicas de YAG com alta densidade, geralmente, é necessário sinterizar as amostras usando altas temperaturas e longos tempos de tratamento térmico (várias horas). Além disso, diversos trabalhos usam aditivos, por exemplo  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{MgO}$ , para obter melhor densificação e também conseguir cerâmicas transparentes [90, 91]. Enquanto que, neste trabalho, foram obtidas cerâmicas com alta densidade relativa sem o uso de qualquer aditivo e em um tempo bastante curto, todo o processo de sinterização durou aproximadamente 7 min. Além disso, o tamanho de grãos obtido está em torno de 2  $\mu\text{m}$  para todas as amostras, o qual é menor do que em cerâmicas obtidas por métodos convencionais de sinterização

Tabela 4.4: Densidade relativa e tamanho médio de grãos das cerâmicas sinterizadas. A incerteza no tamanho médio dos grãos representa a distribuição de tamanhos com relação ao valor médio, obtido pela largura a meia altura da gaussiana ajustada no histograma de contagem versus tamanho.

<i>Amostra</i>	<i>Densidade relativa (%)</i>	<i>Tamanho médio de grão (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
YAG:0.1Ce	$99 \pm 1$	$1,9 \pm 0,5$
YAG:0.3Ce	$99 \pm 1$	$2,0 \pm 0,5$
YAG:0.5Ce	$99 \pm 1$	$2,2 \pm 0,5$
YAG:1Ce	$98 \pm 1$	$1,4 \pm 0,4$
YAG:2Ce	$97 \pm 1$	$1,5 \pm 0,4$
YAG:0.1Tb	$98 \pm 1$	$1,9 \pm 0,6$
YAG:0.3Tb	$98 \pm 1$	$2,6 \pm 0,5$
YAG:0.5Tb	$99 \pm 1$	$2,0 \pm 0,5$
YAG:1Tb	$98 \pm 1$	$2,0 \pm 0,5$
YAG:2Tb	$99 \pm 1$	$1,8 \pm 0,4$
YAG:0.1Eu	$99 \pm 1$	$2,4 \pm 0,4$
YAG:0.3Eu	$97 \pm 1$	$2,0 \pm 0,4$
YAG:0.5Eu	$97 \pm 1$	$3,0 \pm 0,5$
YAG:1Eu	$98 \pm 1$	$2,3 \pm 0,4$
YAG:2Eu	$99 \pm 1$	$2,2 \pm 0,6$

Os difratogramas de raios X das cerâmicas dopadas com Ce, Tb e Eu são apresentados nas Figuras 4.17 a, b e c, respectivamente. Nestes gráficos, os pontos são os dados experimentais (x), a linha preta é o difratograma refinado utilizando o método Rietveld e a linha azul é a diferença entre os dados experimentais e o calculado. Pode-se notar que todas as amostras apresentaram fase única com picos bem definidos e estreitos que estão relacionados com a alta cristalinidade dos corpos cerâmicos e com o tamanho dos grãos. Os parâmetros de rede e os fatores de qualidade do refinamento estão apresentados na Tabela 4.5.

Por meio do refinamento Rietveld foi possível observar as mudanças nos parâmetros de rede em função da concentração de dopante (Figura 4.18). De uma maneira geral pode-se observar um aumento do parâmetro de rede com o aumento das concentrações de Ce e Tb. Este comportamento pode ser explicado pela diferença entre os raios iônicos do  $\text{Ce}^{3+}$  (1.143 Å) e do  $\text{Tb}^{3+}$  (1.04 Å) em relação ao  $\text{Y}^{3+}$  (1.019 Å), causando uma expansão da rede do YAG [92]. Já nas amostras dopadas com európio foi observada uma ligeira redução no parâmetro de rede quando a concentração aumenta. Este comportamento não era esperado uma vez que o raio iônico do  $\text{Eu}^{3+}$  (1.066 Å) é maior que o do  $\text{Y}^{3+}$  (1.019 Å) [92]. Este resultado sugere também que o Eu poderia estar ocupando outro sítio da rede e não exclusivamente o sítio do Y. Este ponto será melhor discutido na seção 4.5.

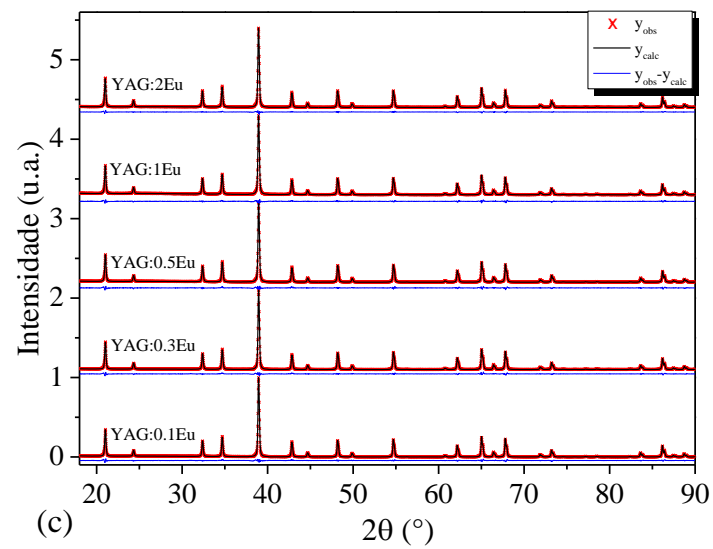
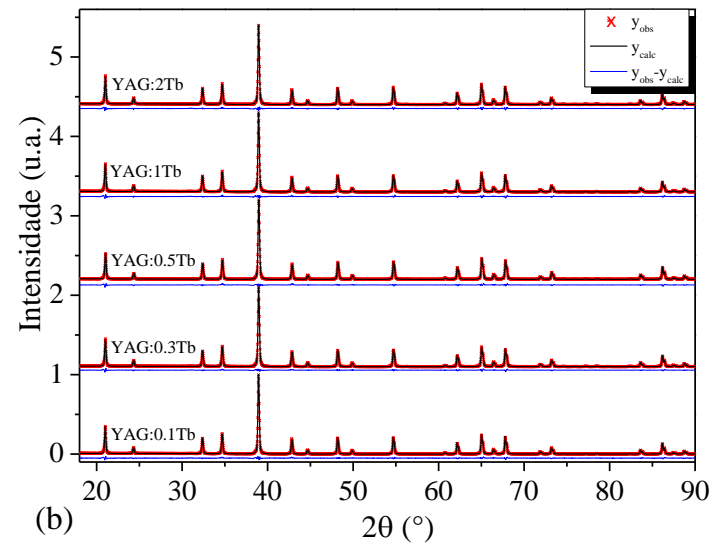
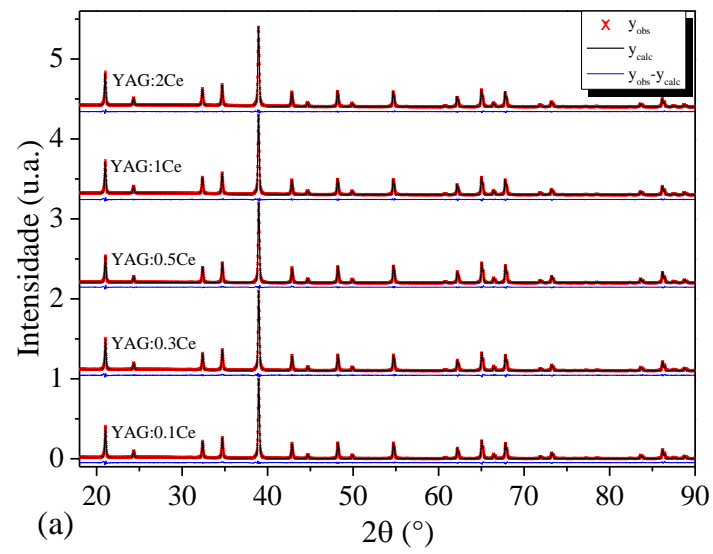


Figura 4.17: Refinamento Rietveld das cerâmicas (a) YAG:Ce, (b) YAG:Tb e (c) YAG:Eu.

Tabela 4.5: Parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento.

<i>Amostra</i>	<i>a,b,c (Å)</i>	<i>R<sub>wp</sub></i> (%)	<i>R<sub>Bragg</sub></i> (%)	$\chi^2$
YAG:0.1Ce	11.9992	6.09	4.70	1.64
YAG:0.3Ce	11.9992	6.09	4.69	1.64
YAG:0.5Ce	12.0000	6.59	4.79	2.71
YAG:1Ce	12.0008	5.41	4.18	1.59
YAG:2Ce	12.0023	5.53	4.27	1.62
YAG:0.1Tb	12.0004	6.83	5.09	2.35
YAG:0.3Tb	12.0004	7.08	5.11	2.43
YAG:0.5Tb	12.0005	5.98	4.58	1.84
YAG:1Tb	12.0011	6.83	5.03	2.28
YAG:2Tb	12.0040	6.37	4.95	1.94
YAG:0.1Eu	12.0008	6.52	4.92	2.06
YAG:0.3Eu	11.9994	7.01	5.17	2.37
YAG:0.5Eu	11.9982	6.32	4.74	1.95
YAG:1Eu	12.0000	6.00	4.54	1.85
YAG:2Eu	11.9976	6.70	5.02	2.15

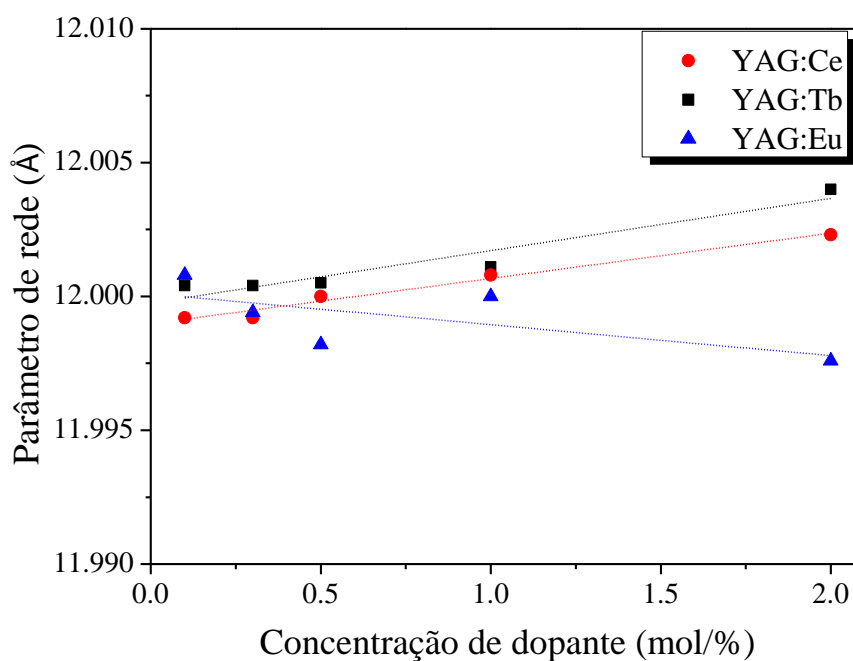


Figura 4.18: Modificação dos parâmetros de rede em função da concentração de dopante.

## 4.4 Caracterização óptica

### 4.4.1 Caracterização por transmitância

A qualidade das cerâmicas sinterizadas a laser também pôde ser comprovada com medidas de transmitância óptica na região do visível. Nas Figuras 4.19a, b e c são apresentadas as curvas de transmitância das cerâmicas para as diversas composições estudadas. De uma maneira geral, todas as amostras apresentaram transmitância entre 20 de 37% na faixa de 450 nm a 850 nm. Foi observada uma redução da transmitância com o aumento da concentração de Ce (Figura 4.19a) que pode estar relacionada com a menor densidade nas das amostras YAG:1Ce e YAG:2Ce. Já as amostras dopadas com Tb (Figura 4.19b) e Eu (Figura 4.19c) praticamente não apresentaram alteração entre si, com exceção da amostra YAG:0.5Eu que apresentaram transmissão maior que as demais cerâmicas do mesmo dopante. É importante ressaltar que as cerâmicas apresentadas aqui não são transparentes, são translúcidas, porém uma transmitância dessa ordem reflete que a técnica de sinterização a laser é bastante promissora para a obtenção de cerâmicas translúcidas.

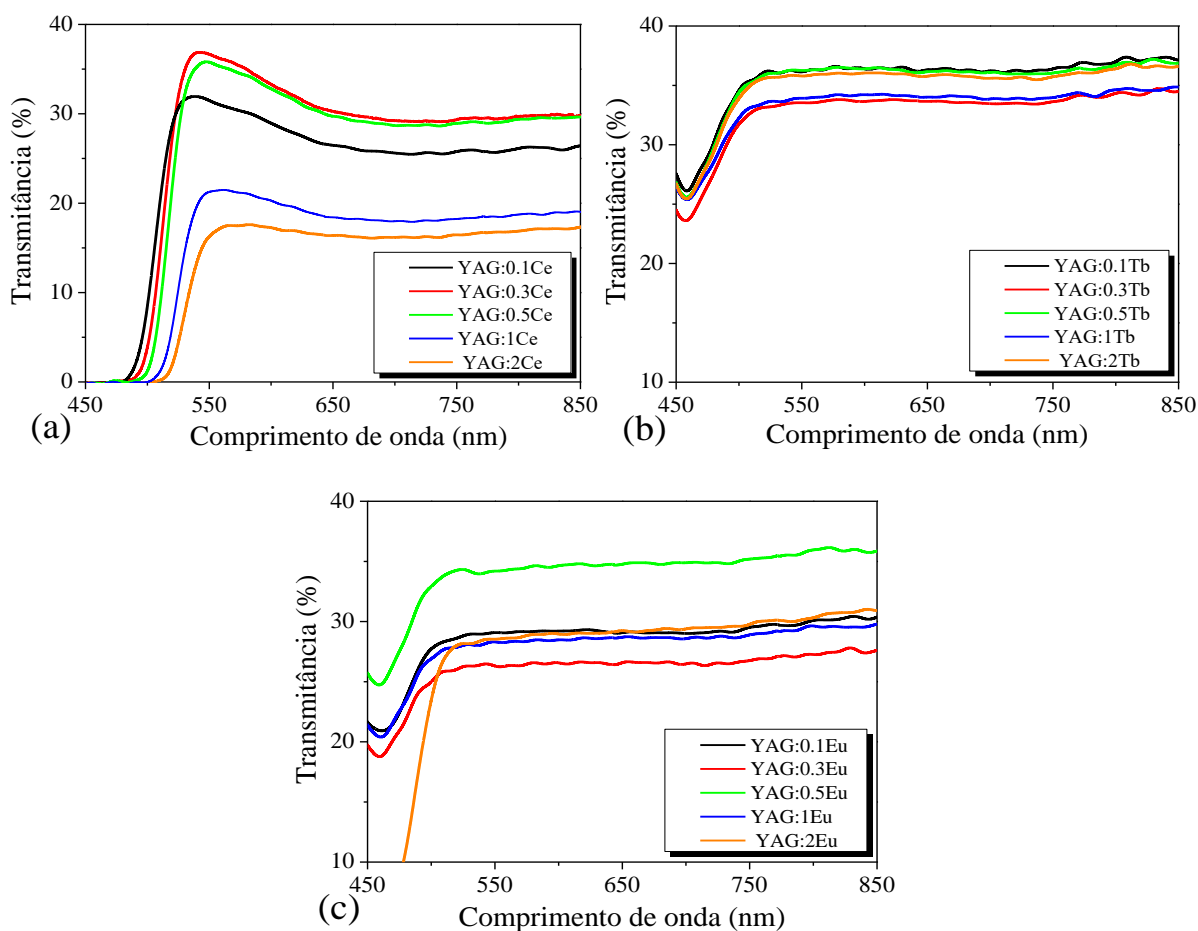


Figura 4.19: Transmitância das cerâmicas: (a) YAG:Ce, (b) YAG:Tb e (c) YAG:Eu.

#### 4.4.2 Caracterização Foto- e Radioluminescente

Na Figura 4.20 são apresentados os espectros de emissão das cerâmicas de YAG:Ce excitadas em 460 nm. Os espectros apresentaram uma banda larga devido a emissão do  $\text{Ce}^{3+}$  quando este passa do estado excitado 5d para o estado fundamental 4f que é dividido em dois níveis,  $^2F_{5/2}$  e  $^2F_{7/2}$ , separados entre si por  $2000\text{ cm}^{-1}$ , devido a interação spin-órbita [1]. O detalhe na Figura 4.20 apresenta a curva da intensidade total integrada em função da concentração de dopante. Pode ser observado que existe uma diminuição da intensidade luminescente para concentrações acima de 0,5% de Ce, fenômeno este conhecido como *quenching* da emissão luminescente. Este comportamento está de acordo com a literatura [93] e tem sido explicado pelo aumento da interação entre os íons de  $\text{Ce}^{3+}$  à medida que a concentração desses íons aumenta. Quando a concentração de dopante cresce, a distância média entre íons de  $\text{Ce}^{3+}$  ativos é reduzida, aumentando a interação entre eles. Desta forma haverá um processo de transferência de energia, resultando na diminuição da intensidade luminescente devido a decaimentos não-radiativos [1].

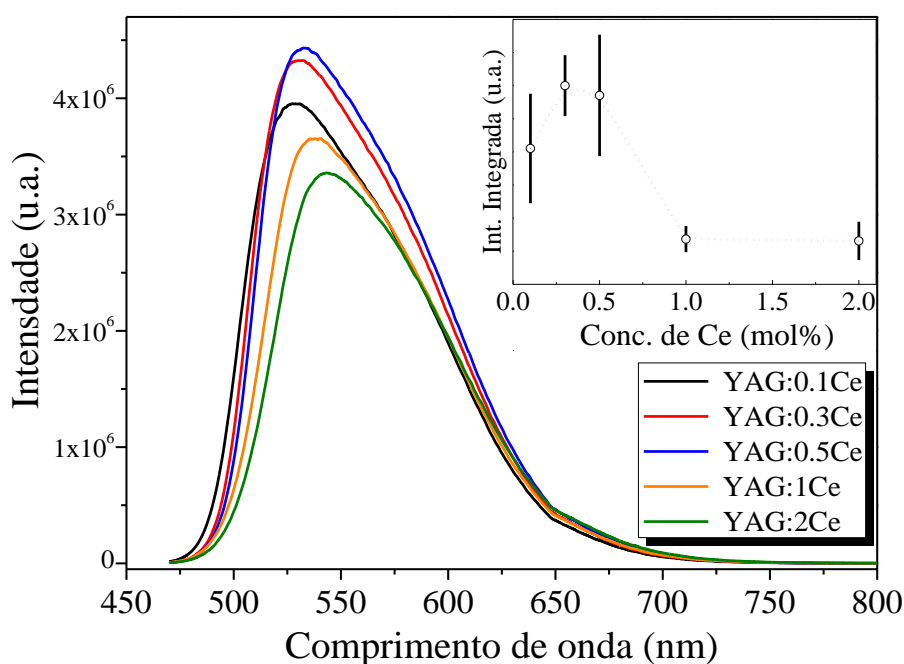


Figura 4.20: Espectro de emissão PL das cerâmicas de YAG:Ce excitadas em 460 nm. O detalhe mostra a intensidade total integrada em função da concentração de dopante.

A caracterização radioluminescente também foi realizada nas cerâmicas sinterizadas a laser sob excitação com raios X. Materiais que quando excitados com radiação ionizante e



emitem luz na região do visível são chamados de cintiladores. Essa característica é um dos indicativos que um dado material poderá ser empregado como detector de radiação.

Na Figura 4.21 são apresentados os espectros RL das cerâmicas de YAG:Ce. Pode ser visto uma banda centrada entre 525-545 nm (a depender da concentração dos dopantes), que se deve às transições eletrônicas do estado 5d para o estado 4f do  $\text{Ce}^{3+}$ . No detalhe da Figura 4.21 é mostrado a curva da intensidade total integrada em função da concentração de dopante. Como pode ser observado, o máximo na emissão RL acontece entre 0,3 mol% e 1 mol% de  $\text{Ce}^{3+}$  e está de acordo com as medidas de fotoluminescência.

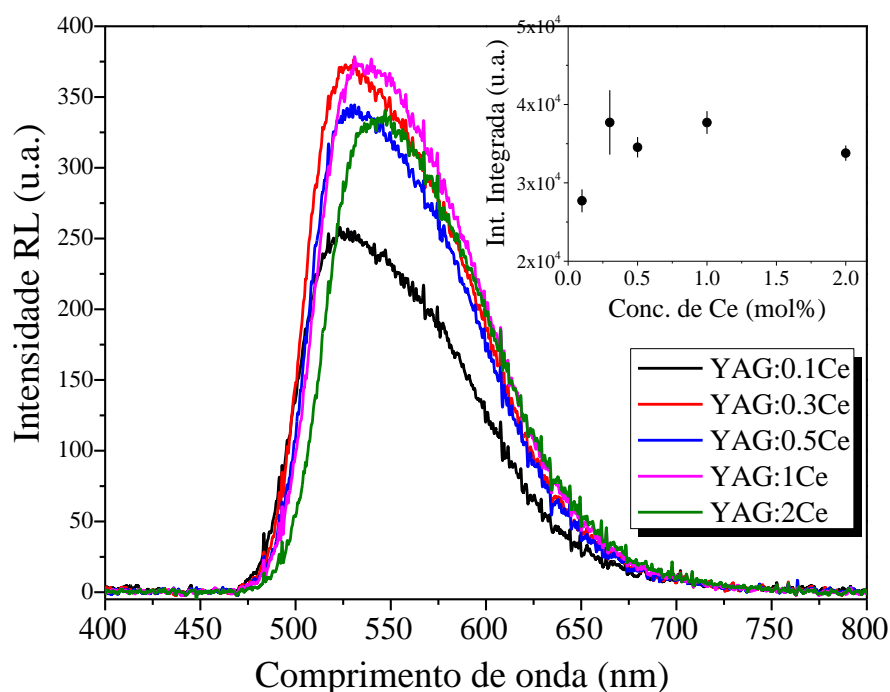


Figura 4.21: Espectro de emissão RL das cerâmicas de YAG:Ce. No detalhe há a intensidade total integrada em função da concentração de dopante.

Ainda com relação aos espectros das Figura 4.20 e 4.21, também pode ser observado um deslocamento da posição de máximo na banda de emissão para comprimentos de onda maiores quando a concentração de cério aumenta. Esta tendência é melhor apresentada nas Figura 4.22 (deslocamento na emissão PL) e Figura 4.23 (deslocamento na emissão RL) a qual mostra que o comprimento de onda de máxima emissão se desloca para a região de comprimento de ondas maiores com o aumento da concentração de  $\text{Ce}^{3+}$ . Pode ser observado que tanto nos espectros de PL quanto nos de RL as amostras YAG:2Ce sofreram um deslocamento de aproximadamente 16 nm com relação as amostras com YAG:0.1Ce.

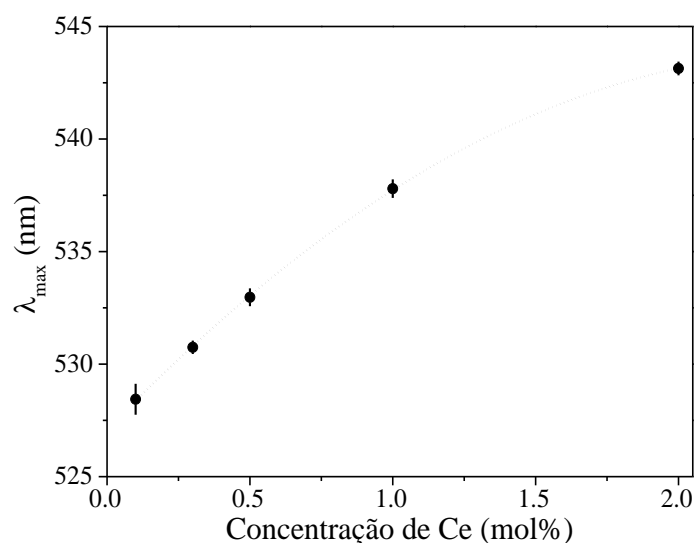


Figura 4.22: Deslocamento do pico de emissão PL do YAG:Ce em função da concentração de Ce.

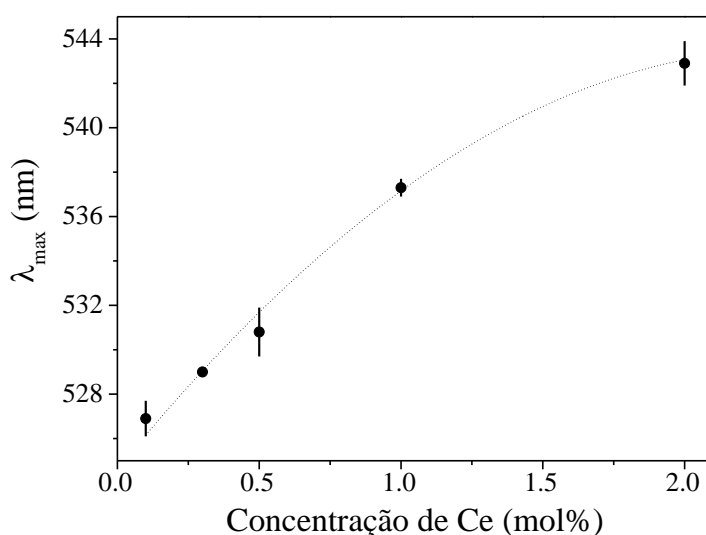


Figura 4.23: Deslocamento do pico de emissão RL do YAG:Ce em função da concentração de Ce.

A transição  $5d \rightarrow 4f$  do  $\text{Ce}^{3+}$  depende fortemente do campo cristalino, ou seja, o comprimento de onda de emissão é muito sensível ao ambiente cristalográfico que o Ce ocupa. Alguns trabalhos têm atribuído que o deslocamento na emissão tem como origem pequenas variações no campo cristalino devido a expansão da rede do YAG com o aumento da concentração de  $\text{Ce}^{3+}$  [94, 95]. Porém, é comumente observado que com a expansão da rede há uma diminuição da intensidade do campo cristalino e isso deveria resultar em um deslocamento para o azul na emissão. Setlur e Srivastava [96] sugeriram que o deslocamento para o vermelho na emissão é devido à presença de diferentes sítios de ocupação do íon Ce como resultado da formação de pares ou *clusters* desses íons. Estes diferentes sítios possuem íons com diferentes energias na região proibida, havendo transferência de energia dos íons de maior para menor

energia, causando uma mudança na posição da banda de emissão. Esta mesma explicação tem sido adotada por outros pesquisadores [45, 97]. Além disso, esse processo de transferência de energia entre íons de Ce vizinhos explicaria o fenômeno de *quenching* por concentração observado na Figura 4.20.

Os espectros de excitação das cerâmicas de YAG:Ce apresentaram duas bandas largas relacionadas com a transição  $4f \rightarrow 5d$  do  $\text{Ce}^{3+}$ , como mostrado na Figura 4.24. Esses espectros foram obtidos fixando a emissão no comprimento de onda correspondente ao máximo de cada curva do espectro de emissão. A banda centrada em 460 nm se deve à transição  $4f (^2F_{5/2}) \rightarrow 5d (^2E_g)$  e a banda em 340 nm é atribuída à transição  $4f (^2F_{5/2}) \rightarrow 5d (^2T_g)$  do  $\text{Ce}^{3+}$  [98]. Estes espectros foram normalizados para a banda mais intensa para destacar a mudança na intensidade relativa entre as duas bandas em função da concentração do dopante. Como pode ser visto, aumentando a concentração de cério, a intensidade relativa entre as bandas ( $I_{340}/I_{460}$ ) diminui. Este comportamento é exatamente o oposto do observado por Bachmann et al. [97]. Os autores observaram um aumento da razão ( $I_{340}/I_{460}$ ) com o aumento da quantidade de  $\text{Ce}^{3+}$  e atribuíram isso a um efeito de saturação da absorção, porém, nenhuma explicação sobre esse efeito foi dada. Além disso, é possível observar que há um aumento na largura da banda de excitação em 460 nm com o aumento da concentração de  $\text{Ce}^{3+}$ . Esta banda se superpõe com a banda de emissão (Figura 4.20) o que ocasiona um efeito de auto-absorção. Logo, quanto mais Ce, mais fraca será a intensidade da banda de emissão. Isso também explicaria o efeito de *quenching* da emissão luminescente.

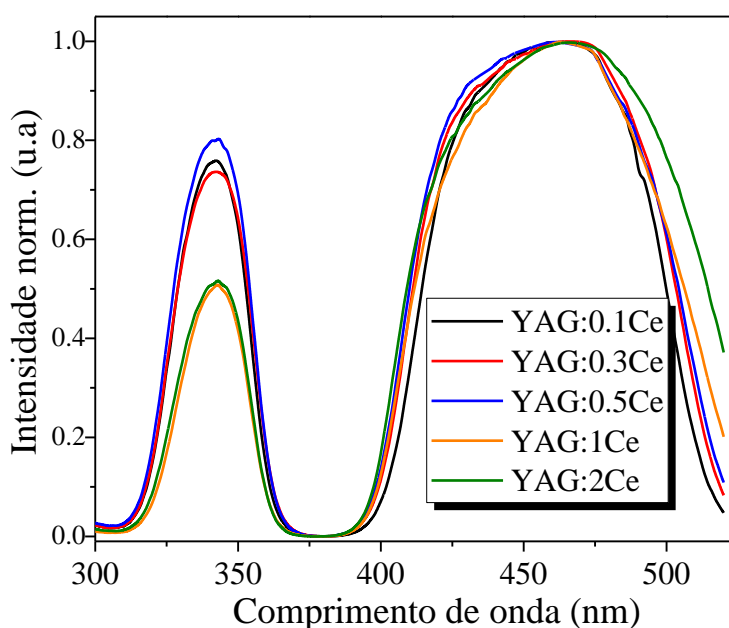


Figura 4.24: Espectro de excitação das cerâmicas de YAG dopadas com diferentes concentrações de Ce.

Na Figura 4.25 são apresentados os espectros de emissão das cerâmicas de YAG:Tb, sob excitação em 323 nm. Abaixo de 480 nm são observados picos referente às transições  $^5D_3 \rightarrow ^7F_{6,5,4}$  que corresponde a região espectral do azul. Acima de 480 nm são observados picos devido às transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ , que corresponde a região do verde. No detalhe, na Figura 4.25, é apresentado o comportamento da intensidade total integrada em função da concentração de Tb. Como pode ser visto há um aumento da intensidade com o aumento da concentração do dopante. Este resultado mostra que até 2 mol% de Tb não houve *quenching* da emissão. Este mesmo comportamento tem sido observado na literatura [99].

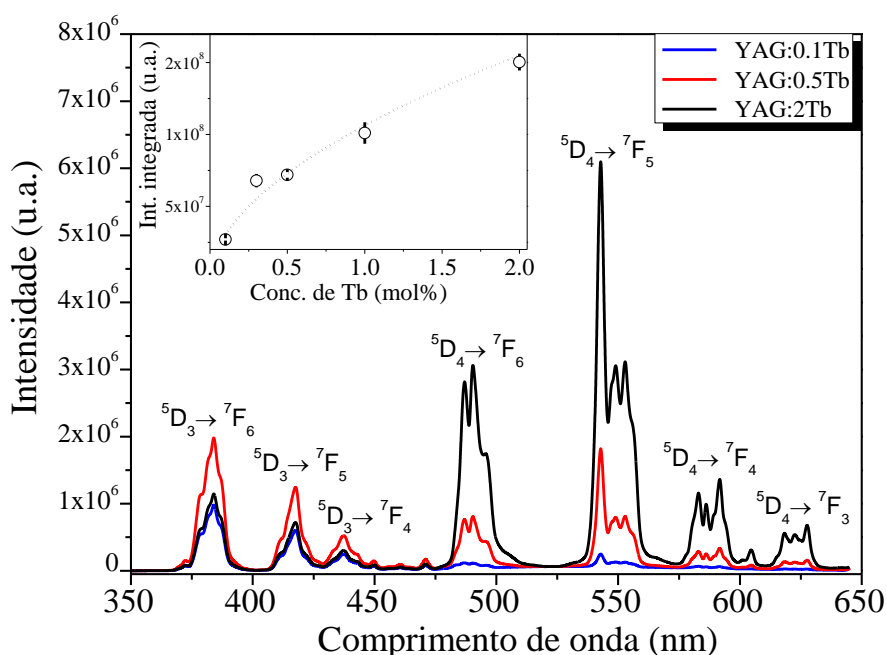


Figura 4.25: Espectro de emissão PL das cerâmicas YAG:0.1Tb, YAG:0.5Tb e YAG:2Tb excitadas em 323 nm. O detalhe mostra a intensidade integral total em função da concentração de dopante.

Na Figura 4.26 são apresentados os espectros RL das amostras YAG:0.1Tb, YAG:0.5Tb e YAG:2Tb. Os espectros, assim como no caso da PL, apresentam as transições típicas do Tb. Diferentemente do espectro de PL, no qual a transição correspondente a região azul do espectro RL da amostra YAG:0.1Tb (Figura 4.25) domina enquanto que a da região verde (Figura 4.25) praticamente desaparece, nos espectros RL estas duas regiões espectrais apresentaram aproximadamente a mesma intensidade. Este comportamento está relacionado ao fato de que o mecanismo de excitação RL pode excitar todos os níveis igualmente, enquanto que, por meio da fotoluminescência alguns níveis podem ser excitados preferencialmente. Além disso, foi observado que há um aumento na intensidade integral com o aumento da concentração de dopante (detalhe na Figura 4.26).

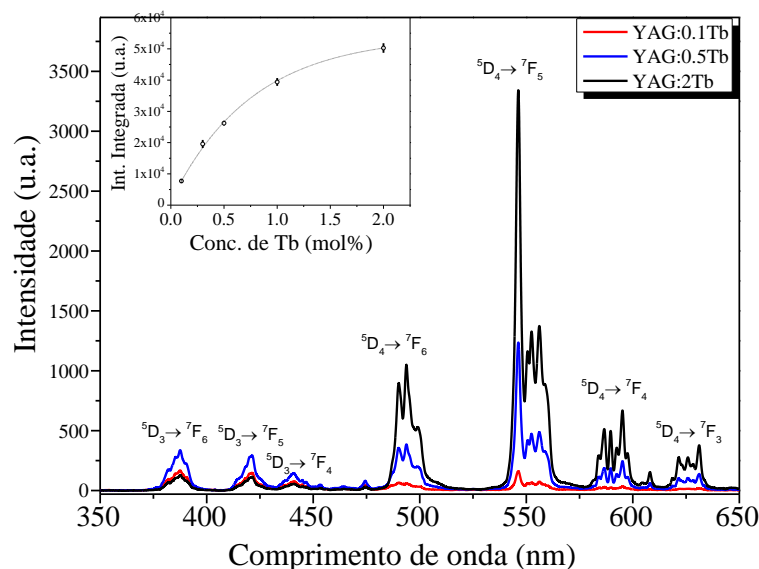


Figura 4.26: Espectro de emissão RL das cerâmicas de YAG:0.1Tb, YAG:0.5Tb e YAG:2Tb. O detalhe mostra a intensidade integral total em função da concentração de dopante.

Para baixa concentração de Tb, como comentado anteriormente, foi visto que a emissão no azul predomina no espectro e em alta concentração há predominância da emissão no verde. Este comportamento é melhor ilustrado nas Figura 4.27 (PL) e na Figura 4.28 (RL), a qual mostra a razão entre as intensidades integradas das transições  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$  (emissão azul) e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (emissão verde) ( $I_{az}/I_{ve}$ ). À medida que a quantidade de íons ativadores aumenta existe uma diminuição da emissão azul devido ao fenômeno de relaxação cruzada. Neste processo, quando a distância média entre íons Tb diminui, devido ao crescimento da concentração de dopante, a probabilidade de um nível do estado excitado  $^5D_4$  de um íon Tb ser ocupado via relaxação cruzada pelo nível  $^5D_3$  de um outro íon de Tb aumenta, resultando em um aumento na intensidade da emissão na região verde do espectro eletromagnético [100].

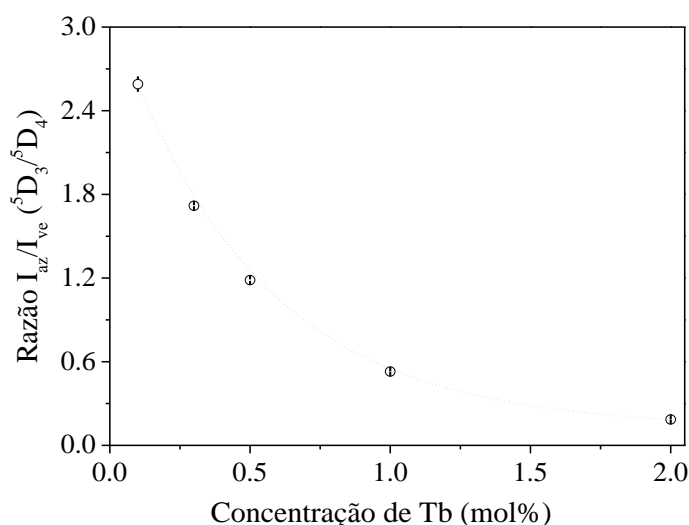


Figura 4.27: Razão entre as intensidades integradas (PL) das transições  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  em função da concentração de Tb.

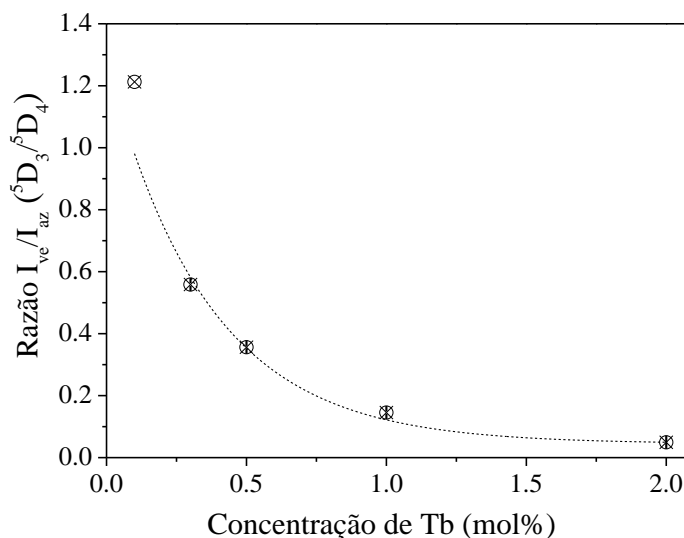


Figura 4.28: Razão entre as intensidades integradas (RL) das transições  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  em função da concentração de Tb.

Na Figura 4.29 são apresentados os espectros de excitação das cerâmicas de YAG:Tb com emissão em 543 nm. Os espectros consistem de três bandas principais referentes à transição  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  do íon  $Tb^{3+}$ , uma banda intensa com o máximo em aproximadamente 274 nm e duas bandas menos intensas com máximo em aproximadamente 227 nm e 323 nm. Também são observadas outras transições de menor intensidade correspondentes às transições  $4f^8 \rightarrow 4f^8$  [101]. Além disso, houve um aumento da intensidade com o aumento da concentração de Tb, fato esse que reflete o aumento dos centros absorvedores com a concentração do dopante. Nestes espectros também foi observado um deslocamento das três bandas principais. As duas bandas mais intensas (centradas em 264 nm e 322 nm, para o YAG:2Tb) apresentaram um deslocamento para o azul enquanto que a banda com menor intensidade (centrada em 233 nm) apresentou um deslocamento para o vermelho com o aumento da concentração de térbio. Este comportamento pode ser associado ao aumento da célula unitária como resultado da substituição do  $Y^{3+}$  pelo  $Tb^{3+}$  que possui raio iônico maior e como apresentado na seção 4.3. Dessa forma espera-se uma maior distância entre o  $Tb^{3+}$  e seus primeiros vizinhos, o que pode ocasionar uma diminuição na interação com o campo cristalino. Como resultado haveria um menor desdobramento dos níveis de energia e, portanto, as transições envolvendo níveis de energia maior se tornam um pouco menor (deslocamento para o vermelho) e aquelas envolvendo energia menor ficam ligeiramente maiores (deslocamento para o azul). Isso pode ocorrer já que o nível de energia 5d geralmente é afetado por qualquer variação do campo cristalino local [102].

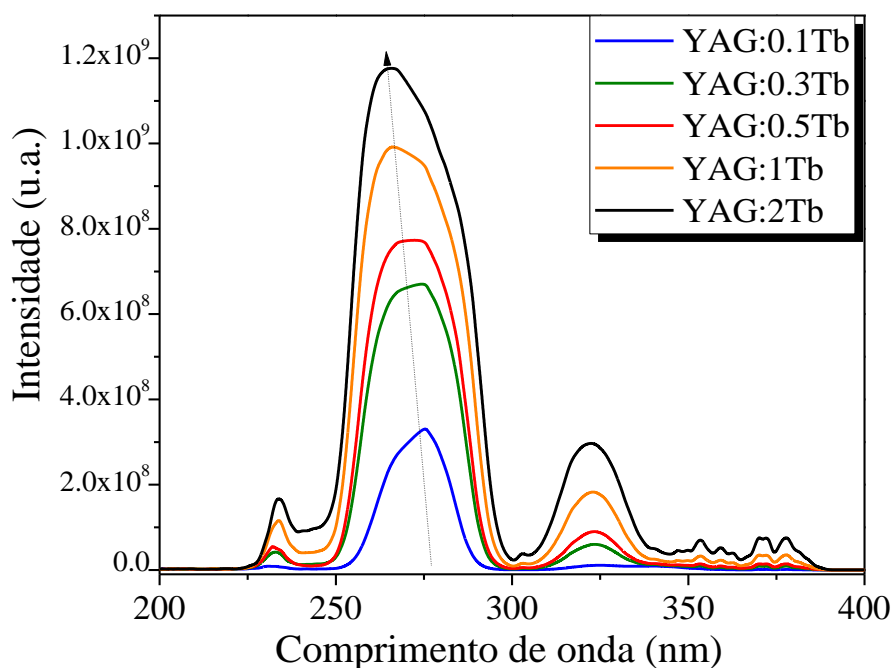


Figura 4.29: Espectro de excitação das cerâmicas de YAG:Tb.

Na Figura 4.30 são apresentados os espectros de emissão fotoluminescentes das cerâmicas de YAG:Eu com excitação em 395 nm, correspondente a transição  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . Enquanto que, na Figura 4.31 são mostrados os espectros radioluminescentes destas cerâmicas. Da mesma forma que para o YAG:Tb, não foi observado *quenching* por concentração no YAG:Eu. Os espectros de emissão luminescente mostraram as transições características do  $\text{Eu}^{3+}$  sendo as mais intensas atribuídas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (590, 596 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (609, 630 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  (648, 654 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  (695, 709 nm).

Como o  $\text{Eu}^{3+}$  supostamente substitui o  $\text{Y}^{3+}$  (é bastante plausível esta suposição), ele ocupa um sítio com simetria  $D_2$  que possui apenas uma ligeira distorção da simetria pontual centrossimétrica  $D_{2h}$  [103]. Esta pequena distorção desempenha um papel importante nos espectros de emissão. De acordo com as regras de seleção, a transição por dipolo magnético  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é permitida e, portanto, apresenta o pico mais intenso. Já as transições por dipolo elétrico  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$  são proibidas por tais regras. Porém, quando os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam um sítio sem centro de inversão, estas transições proibidas se tornam permitidos devido às componentes ímpares do campo cristalino que podem misturar estados de paridade oposta dentro da configuração  $4f^N$  [1]. Além disso, podem ser vistas nos espectros PL as transições de baixa intensidade  $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  (detalhe I na Figura 4.30) abaixo de 580 nm, e a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$  em 743 nm. Estas transições não foram observadas no espectro RL.

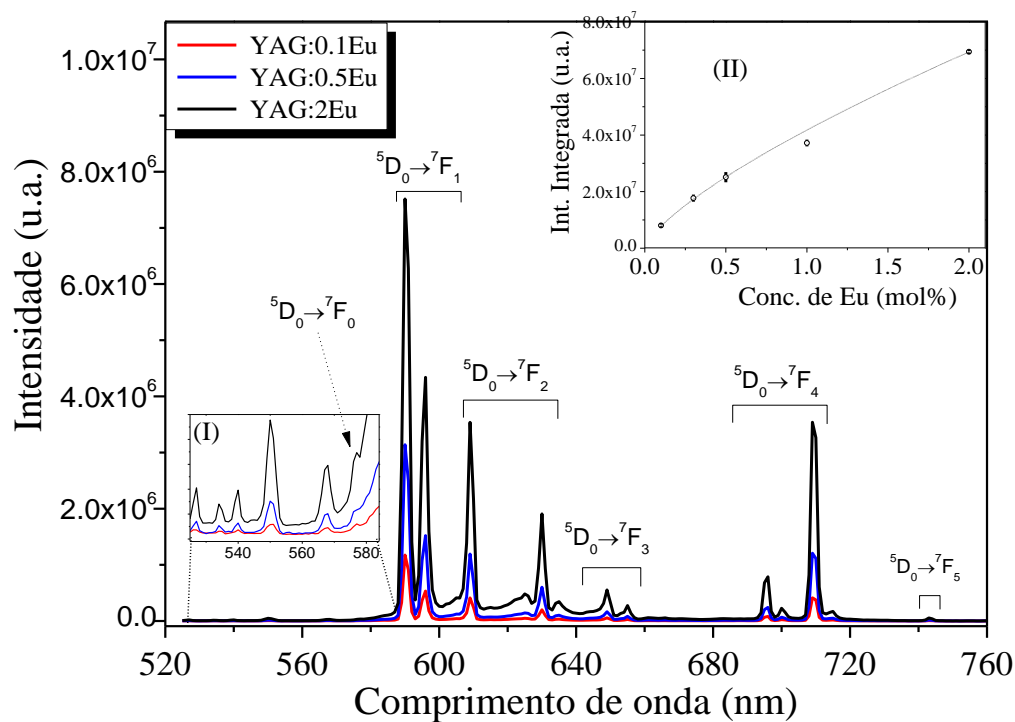


Figura 4.30: Espectros de emissão das cerâmicas de YAG:0.1Eu, YAG:0.5Eu e YAG:2Eu com excitação em 395 nm. O detalhe (I) mostra as transições da alta ordem  $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$  e o detalhe (II) mostra a intensidade integral em função da concentração do dopante.

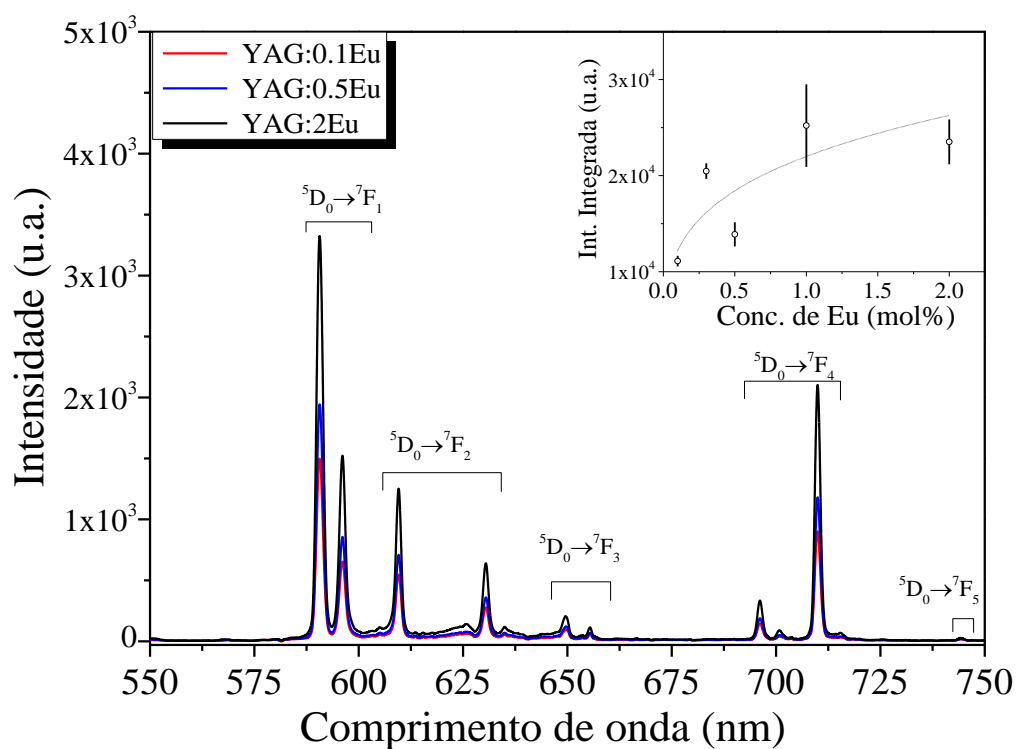


Figura 4.31: Espectro de emissão radioluminescente das cerâmicas de YAG:0.1Eu, YAG:0.5Eu e YAG:2Eu. No detalhe há a intensidade total integrada em função da concentração de  $Ce^{3+}$ .



A presença da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , em 578 nm, que é proibida de acordo com a teoria de Judd-Ofelt, dificilmente é observada quando o YAG possui alta cristalinidade. Na literatura há relatos desta emissão quando o YAG:Eu possui dimensões nanométricas [104] e também quando está na fase amorfa [105], nenhuma das duas opções é o caso das amostras apresentadas aqui. A ocorrência desta transição é uma consequência da quebra das regras de seleção da teoria de Judd-Ofelt e é um indicativo de que o  $Eu^{3+}$  ocupa um sítio com simetria  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ . Courrol et. al. [106] estudaram a emissão do  $Eu^{3+}$  em cristais de  $Gd_3Ga_5O_{12}$  utilizando a técnica de espectroscopia seletiva de sítios em baixas temperaturas. Os autores observaram que deve haver pelo menos três sítios que são ocupados pelo  $Eu^{3+}$ . Segundo eles, os sítios possuem simetrias  $D_2$  que é o mais abundante,  $D_{2h}$  que é um sítio com centro de inversão e o terceiro teria simetria  $C_{2v}$  que seria o responsável pela emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ . A origem de sítios diferentes pode estar relacionada ao processo de sinterização a laser no qual é possível chegar a altas temperaturas durante o aquecimento, produzindo diversos defeitos no material, e devido ao rápido resfriamento das cerâmicas (poucos segundos) é possível congelar estes estados metaestáveis.

É bem conhecido que a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do  $Eu^{3+}$  é muito sensível a simetria local, enquanto que a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é insensível ao ambiente químico. Portanto, a relação entre as intensidades destas transições pode fornecer informações da simetria local do íon európio na matriz [105]. As Figura 4.32 e 4.33 mostram a razão entre as intensidades dessas transições  $I_{590} (^5D_0 \rightarrow ^7F_1) / I_{608} (^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$  em função da concentração de Eu obtidas do espectro PL e RL, respectivamente. Como pode ser visto, quando a quantidade de európio aumenta a razão entre as intensidades ( $I_{590}/I_{608}$ ) diminui. Este resultado sugere que há uma distorção na simetria local causada pelo aumento da concentração de Eu e como comentado anteriormente pode ser devido a sinterização a laser. Além disso, foi observado que a variação na razão entre as intensidades no espectro RL é menor, quando comparado com a variação no espectro PL. A origem dessa variação pode estar relacionado ao fato de que a RL excita igualmente todos os estados eletrônicos, enquanto que, a PL excita níveis específicos.

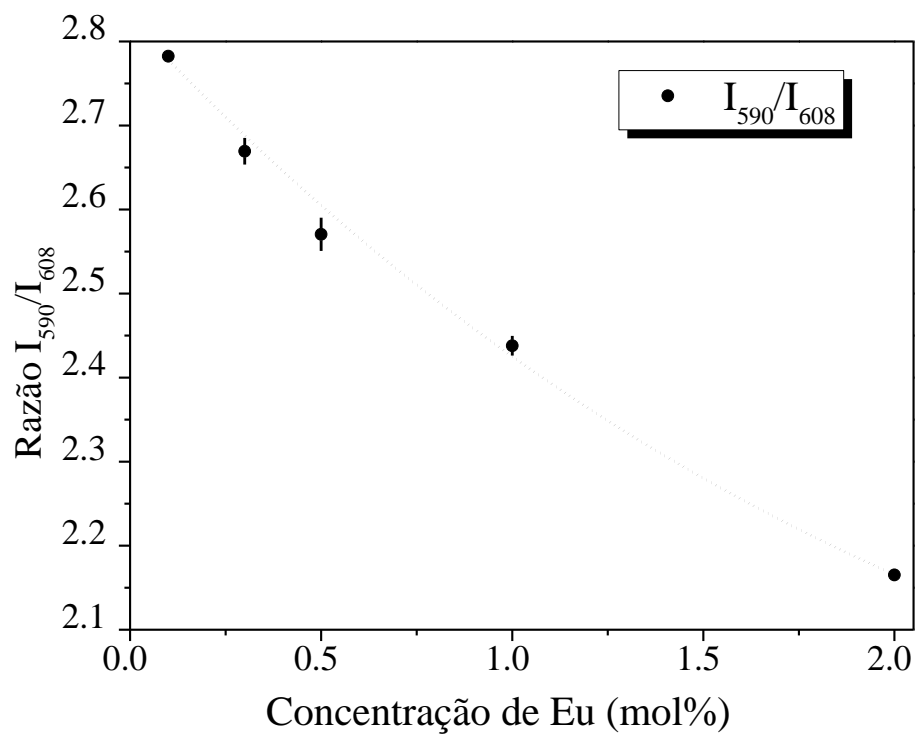


Figura 4.32: Razão integral entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

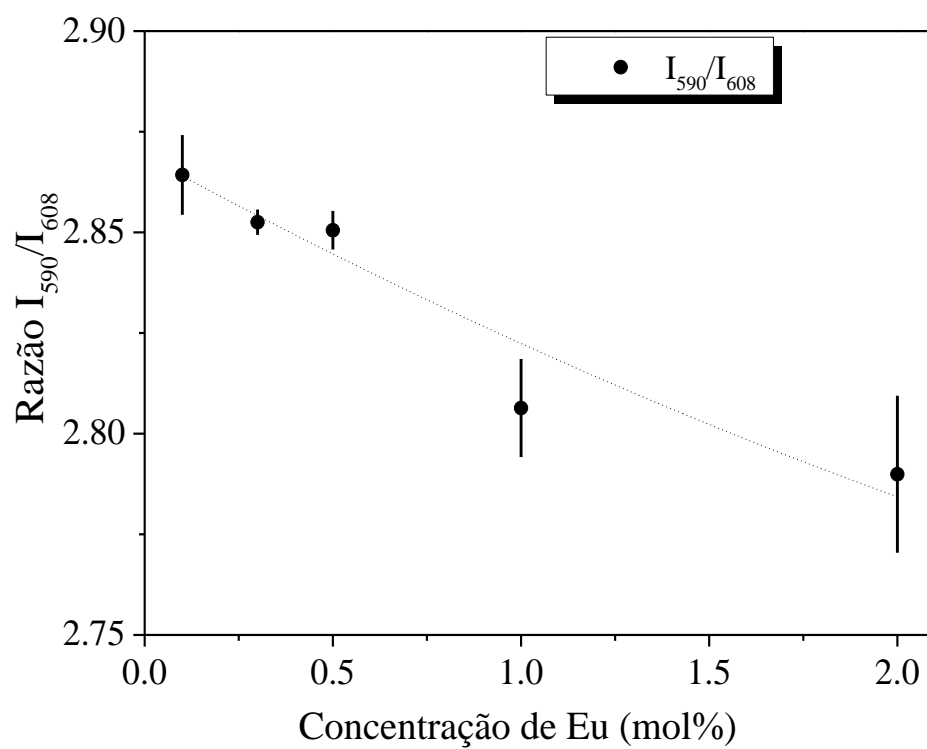


Figura 4.33: Razão da intensidade integral entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

Comparando os espectros PL (Figura 4.30) com o RL (Figura 4.31), pode ser visto que a intensidade relativa da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  é maior para os espectros radioluminescentes. Essa diferença ocorre devido a não correção do espectro de emissão fotoluminescente com relação a sensibilidade espectral da fotomultiplicadora. No caso da emissão RL, o espectrômetro faz a correção durante a medidas. Alguns trabalhos têm observado que essa transição é dominante em relação as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  [105, 107]. Este comportamento tem sido explicado por Bettinelli et al. [108] como sendo devido uma pequena distorção no poliedro  $\text{EuO}_8$ , que contribui para o diminuição da razão entre os parâmetros de intensidades,  $\Omega_2/\Omega_4$ . No caso apresentado aqui, observamos que a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  é menor que a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e maior que a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , possivelmente devido à uma menor distorção no poliedro, quando comparado com as amostras estudadas por Bettinelli.

Na Figura 4.34 são apresentados os espectros de excitação das cerâmicas de YAG:Eu com emissão em 590 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ). Os espectros apresentaram uma banda intensa (em torno de 255 nm), conhecida como banda de transferência de carga (*charge-transfer band*-CTB) devido à processos de transferência de carga entre os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  e transições  $f \rightarrow f$  dentro da configuração  $4f^6$  [1]. Também pode ser observado que a banda CTB tem um ligeiro deslocamento para o vermelho com o aumento da concentração de Eu. A posição do pico da banda CTB está relacionada com o número de coordenação do  $\text{Eu}^{3+}$  e com a covalência da ligação  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  que é fortemente influenciada pelo cátion ( $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ ) mais próximo [103]. Neste espectro também é possível observar que a linha mais intensa está relacionada à transição  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  com o máximo em 395 nm. As outras linhas também são associados com as transições típicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e são atribuídas às transições  $^7F_0 \rightarrow ^5H_6$  (320 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$  (363 nm),  $^7F_0 \rightarrow (^5G_3, ^5L_7)$  (380-383 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$  (417 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  (465 nm) e  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  (526 nm) [107].

Inesperadamente foram observadas duas bandas largas de excitação em torno de 340 nm e 460 nm (regiões indicadas na Figura 4.34). O aparecimento desta banda sugere a presença de  $\text{Eu}^{2+}$  nestas amostras. Para investigar se estas bandas estão relacionadas com a presença do  $\text{Eu}^{2+}$  foram feitos espectros de emissão com excitação em 340 nm e 460 nm (Figura 4.35a e b, respectivamente), valores estes correspondentes às máximas emissões das bandas. Os espectros obtidos apresentaram uma banda larga correspondente à transição  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  do  $\text{Eu}^{2+}$ . Adicionalmente, também foi observada (Figura 4.35b) uma redução na intensidade da banda com o aumento da concentração de európio, indicando que há uma diminuição na quantidade de  $\text{Eu}^{2+}$  com o aumento da concentração do dopante. Este resultado está em plena concordância com os espectros XANES, como veremos mais adiante.

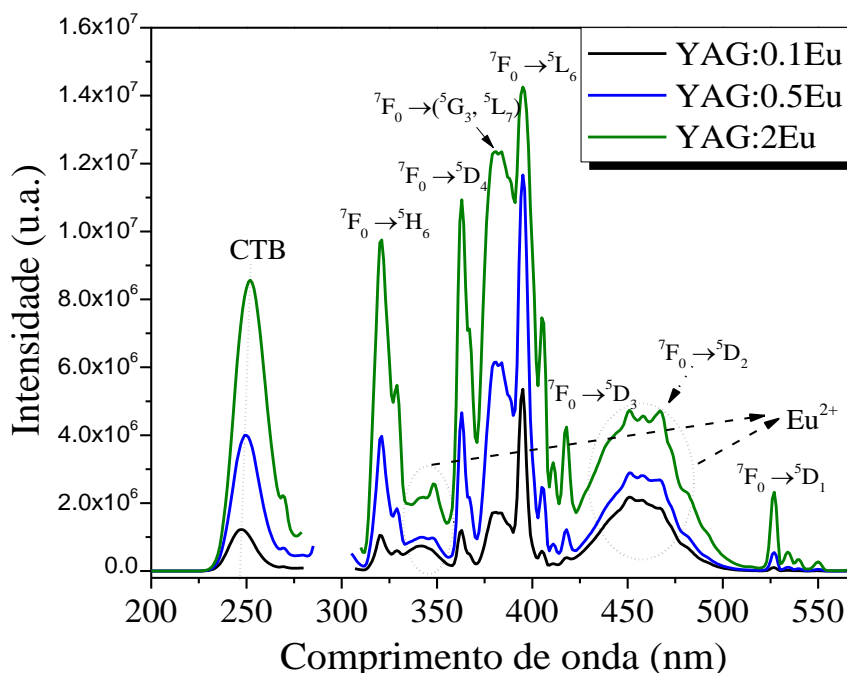


Figura 4.34: Espectro de excitação das cerâmicas YAG:0.1Eu, YAG:0.5Eu e YAG:2Eu monitorando a transição em 590 nm.

Até o momento existem poucos trabalhos na literatura que relatam a presença de  $\text{Eu}^{2+}$  na matriz do YAG. Trofimov et al. [109, 110], por meio de medidas de catodoluminescência, observaram, além das transições típicas do  $\text{Eu}^{3+}$ , uma banda de emissão centrada em 530 nm em monocristais de YAG:Eu,Zr. Os autores atribuíram essa banda à presença de  $\text{Eu}^{2+}$  em suas amostras como resultado de um processo de compensação de carga devido à co-dopagem com  $\text{Zr}^{4+}$ . Sugiyama et al. [111], estudando a emissão radioluminescente de cerâmicas de YAG:Eu produzidas pela técnica de *spark plasma* a vácuo, observaram, além das transições típicas do  $\text{Eu}^{3+}$ , uma pequena banda de emissão centrada 475 nm associada ao  $\text{Eu}^{2+}$ . Recentemente Chen et al. [112] observaram que cerâmicas transparentes de YAG:Eu e YAG:Eu,Zr, produzidas por meio da sinterização a vácuo em altas temperaturas, apresentaram as transições referentes ao  $\text{Eu}^{3+}$  e uma banda de emissão centrada em 450 nm sob excitação em 400 nm, associada à presença do  $\text{Eu}^{2+}$ , e que esta banda se tornava mais proeminente com aumento da concentração de európio.

A redução completa do európio do estado trivalente para o divalente na matriz do YAG só foi obtida em pós produzidos com a adição de HI através do processo sol gel [113]. Por meio de medidas de fotoluminescência, os autores observaram uma banda centrada em 480 nm quando excitado em 305 nm. A comprovação do estado divalente do  $\text{Eu}^{2+}$  foi realizada por meio

dos espectros de XANES. Adicionalmente, cerâmicas de YAG com a presença de  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  foram obtidas pela combinação da técnica de moagem de alta energia com sinterização em fluxo de argônio [114]. Neste caso, os autores observaram a presença de duas bandas de absorção centradas em 340 nm e 460 nm, da mesma forma que observado por nós, além da transição  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  referente ao  $\text{Eu}^{3+}$ . Os espectros de emissão destas amostras apresentaram uma banda em torno 525 nm sob excitação a 460 nm.

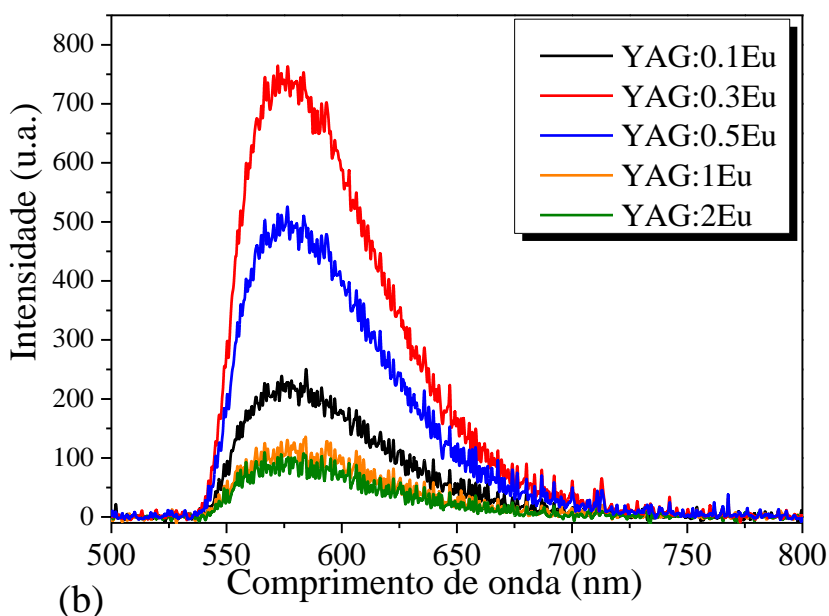
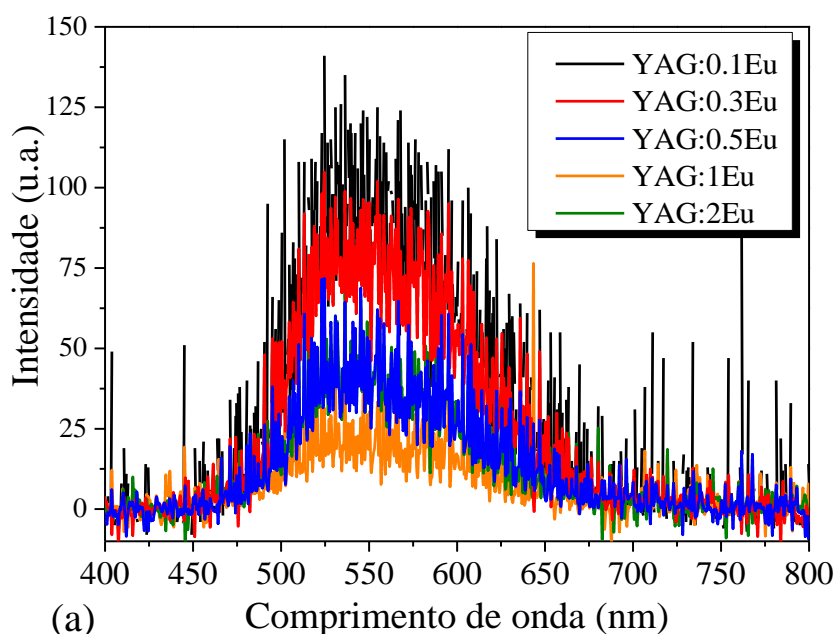


Figura 4.35: Espectro de emissão do YAG:Eu excitado em 340 nm (a) e 460 nm (b).

Baseando-se nestas informações acredita-se que a presença do  $\text{Eu}^{2+}$  em nossas amostras se deve ao fato de que durante o processamento a laser as altas taxas de aquecimento ( $\sim 900^\circ\text{C}/\text{min}$ ), associadas a altas temperaturas de sinterização, favorecem a saída de oxigênio da matriz do YAG e, devido as elevadíssimas taxas de resfriamento ( $\sim 1800^\circ\text{C}/\text{min}$ ), não há tempo hábil para a re-oxigenação total da cerâmica. Dessa forma, vacâncias de oxigênio tornam-se estáveis e, por meio do mecanismo de compensação de carga, elétrons vão promover a redução do európio, de acordo com as seguintes reações:



### 4.4.3 Caracterização Termoluminescente

#### 4.4.3.1 Curvas de emissão TL

Uma curva de emissão TL consiste em um gráfico da intensidade de luz emitida por uma amostra em função da temperatura a qual está submetida, após a amostra ter sido excitada com algum tipo de radiação ionizante ou não. A análise da emissão TL fornece informações sobre a densidade de portadores de carga armadilhados bem como a energia associada aos níveis das armadilhas.

Inicialmente foram feitos testes com uma dose de 5 Gy de radiação gama para as amostras dopadas com cério, porém não houve sinal TL. Como a quantidade de pares elétron-buraco criados depende da dose de radiação absorvida pela amostra, a intensidade de luz emitida tende a aumentar com o aumento da dose. Portanto, para estas amostras foi utilizada uma dose de 50 Gy como mostrado na Figura 4.36. Pode-se notar que somente a amostra YAG:0.1Ce apresentou um sinal TL com a presença de dois picos, um centrado em  $180^\circ\text{C}$  e outro em torno de  $320^\circ\text{C}$ . O aparecimento desses dois picos está relacionado a pelo menos dois tipos de armadilhas e já haviam sido reportados na literatura [115]. Os autores observaram a presença de dois picos centrados em  $200^\circ\text{C}$  e  $260^\circ\text{C}$ , sob taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{s}$ , em nanopós de YAG com diferentes concentrações de Ce, quando irradiadas com UV ou raios X. Porém, quando irradiada com radiação beta foi observado um banda bastante larga na emissão TL, a qual mostrou que houve uma forte dependência, para aquelas amostras, com a fonte de excitação. Foi também visto que amostras com menores quantidades de dopantes apresentaram uma emissão TL mais intensa. Em nossas amostras vimos que usando 50 Gy de dose somente a amostra com menor concentração apresentou emissão TL e com baixa intensidade. Este resultado mostrou que a diminuição da intensidade, observada nas curvas de

radioluminescência, dificilmente está relacionado com presença de armadilhas que competem com a radioluminescência. A intensidade de luz emitida através de medidas de TL por uma amostra está associada com o aumento da concentração de armadilhas disponíveis.

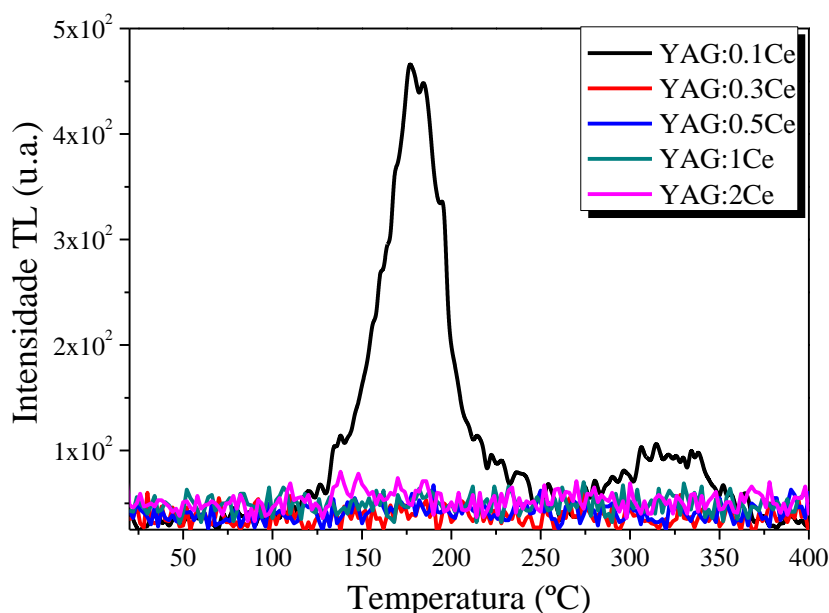


Figura 4.36: Curva de emissão TL das cerâmicas de YAG:Ce sob taxa de aquecimento de 10 °C/s e irradiadas com 50 Gy de radiação gama.

Na Figura 4.37 são apresentadas as curvas TL das cerâmicas dopadas com térbio e exposta a uma dose de 5 Gy de radiação gama. Como pode ser visto há pelo menos a presença de quatro picos que contribuem para emissão termoluminescente. Estas curvas TL mostraram um comportamento bastante diferente daquelas vista por De la Rosa [115], em que amostras com Tb apresentaram uma banda bastante larga, com pelo menos a presença de três picos, quando irradiada com raios X. Além disso, ele observou que houve um aumento na intensidade TL com o aumento da concentração de Tb. Na Figura 4.37 podemos observar que as cerâmicas com menores concentrações apresentaram uma intensidade TL maior, ou seja, o aumento da concentração de dopante contribui para a diminuição de defeitos responsáveis pela captura de cargas. Este resultado está diretamente ligado com aqueles relacionados com a emissão radioluminescente em que vimos que há um aumento da intensidade RL com o aumento da concentração de Tb. Além disso, estas amostras mostraram uma maior sensibilidade a radiação gama por isso usamos uma dose 10 vezes menor comparado com as amostras dopadas com cério.

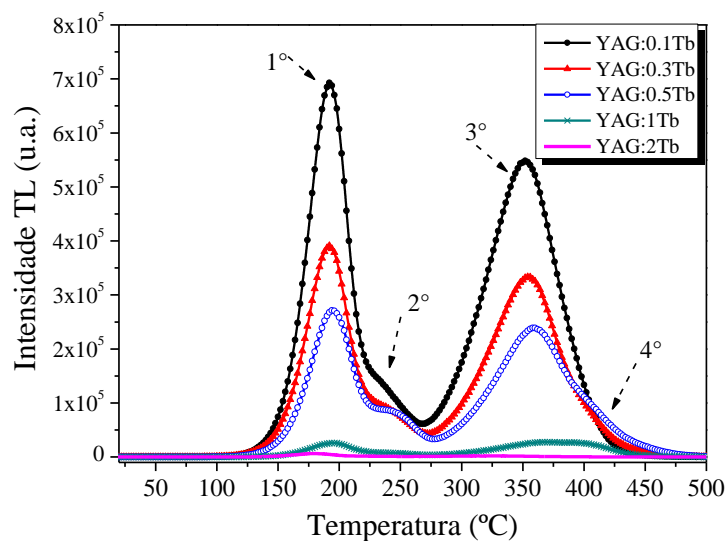


Figura 4.37: Curva de emissão TL das cerâmicas YAG:Tb sob taxa de aquecimento de 10 °C/s e irradiadas com 5 Gy de radiação gama.

As curvas termoluminescentes das amostras dopadas com európio são apresentadas na Figura 4.38. Estas curvas foram obtidas após a exposição das cerâmicas a uma dose de 5 Gy de radiação gama. Pode-se notar a presença de pelo menos três picos que contribuem para a emissão TL. Novamente foi verificado que com o aumento da concentração dos ativadores há uma redução na emissão TL, fato este que reflete o aumento da emissão radioluminescente com o crescimento da quantidade de dopante (ver Figura 4.31). Kurrey et al. [116] também observaram a presença de três picos na curva TL do YAG:Eu, porém foi observado que há um aumento da emissão TL com o aumento da concentração de dopante.

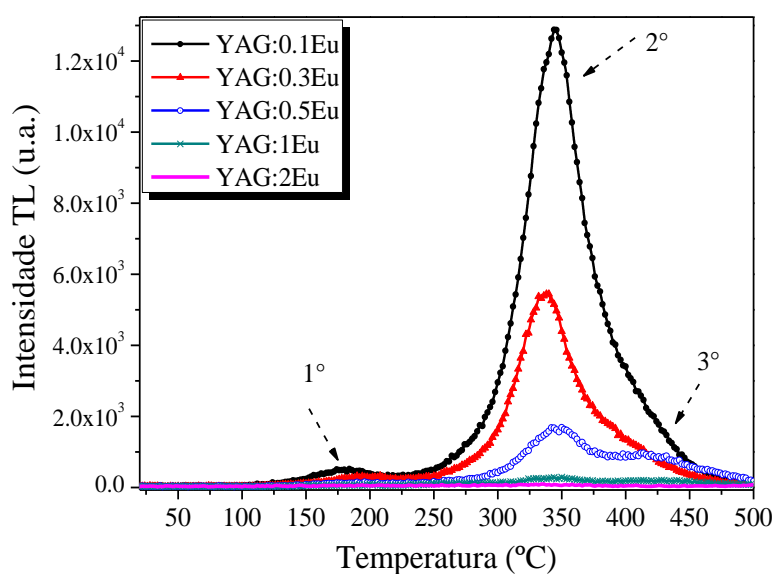


Figura 4.38: Curva de emissão TL das cerâmicas YAG:Eu sob taxa de aquecimento de 10 °C/s e irradiadas com 5 Gy de radiação gama.



#### 4.5 Estudo estrutural por meio da técnica de Absorção de raios X

Medidas de absorção de raio X foram feitas nas bordas dos dopantes com o objetivo de avaliar possíveis alterações devido ao processamento a laser na valência e no sítio de ocupação dos dopantes na matriz do YAG. O espectro de absorção de raios X é frequentemente dividido em duas regiões: a região de XANES, que vai de  $\sim -50$  eV antes da borda de absorção até aproximadamente 200 eV acima dela, traz informações sobre a valência de um dado íon em um composto; e a região de EXAFS que compreende a região acima de 30 eV da borda de absorção. Esta região fornece informações sobre o ambiente químico que o íon se encontra como por exemplo, sua distância para os primeiros vizinhos.

Nas Figura 4.39a e b são apresentados os espectros de XANES do YAG:Ce e YAG:Tb, respectivamente, nos extremos de concentração estudados. Para comparação são apresentados também os espectros dos padrões do  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ ), do  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{CeO}_2$ ), do  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\text{TbF}_3$ ) e do  $\text{Tb}^{4+}$  ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ). Comparando os espectros com os padrões, pode ser visto que em ambas as amostras a incorporação da terra rara na matriz do YAG ocorreu somente no estado trivalente. As amostras nas demais concentrações de Ce e Tb apresentaram o mesmo comportamento.

Alguns trabalhos apresentados na literatura tem verificado a presença simultânea do  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  em materiais de estrutura do tipo granada [117]. Tanner et al. [118] observaram uma diminuição na quantidade do  $\text{Ce}^{4+}$  quando a temperatura de tratamento térmico era aumentada. Também tem sido observado a presença do  $\text{Ce}^{4+}$  em filmes produzidos pelo método Pechini e depositados através da técnica de *spin-coating* [119]. Nesse trabalho o autor verificou que filmes tratados em  $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$  em ar mostraram uma menor intensidade luminescente comparados com filmes produzidos em atmosfera redutora ( $\text{H}_2$ ) usando mesmo tratamento térmico. Isso é devido ao fato de que a atmosfera redutora contribui para a incorporação do cério no estado trivalente. Além disso, foi observado que para maiores concentrações de cério houve um gradual aumento na concentração de  $\text{Ce}^{4+}$ .

O térbio pode apresentar tanto valência 3+ como 4+, dependendo das condições de síntese do material. A coexistência das duas valências do térbio em amostras de  $\text{YBO}_3$  preparado pelo método hidrotermal e calcinados em ar tem mostrado que possui um importante papel na diminuição da luminescência e após tratamento em atmosfera redutora uma melhoria na intensidade luminescente tem sido observada devido a conversão do  $\text{Tb}^{4+}$  em  $\text{Tb}^{3+}$  [120].

Os espectros XANES mostraram que houve somente a presença de uma única valência ( $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ) nas cerâmicas de YAG:Ce e YAG:Tb sinterizadas a laser. Isso pode estar relacionado com o processamento a laser que, como mencionado anteriormente, cria um ambiente redutor durante a sinterização o que pode ter contribuído para a estabilização de uma

única valência. A presença de uma única valência é importante pois tanto o  $\text{Ce}^{4+}$  como o  $\text{Tb}^{4+}$  não contribuem para emissão luminescente e, portanto, diminuem a intensidade da emissão luminescente do material.

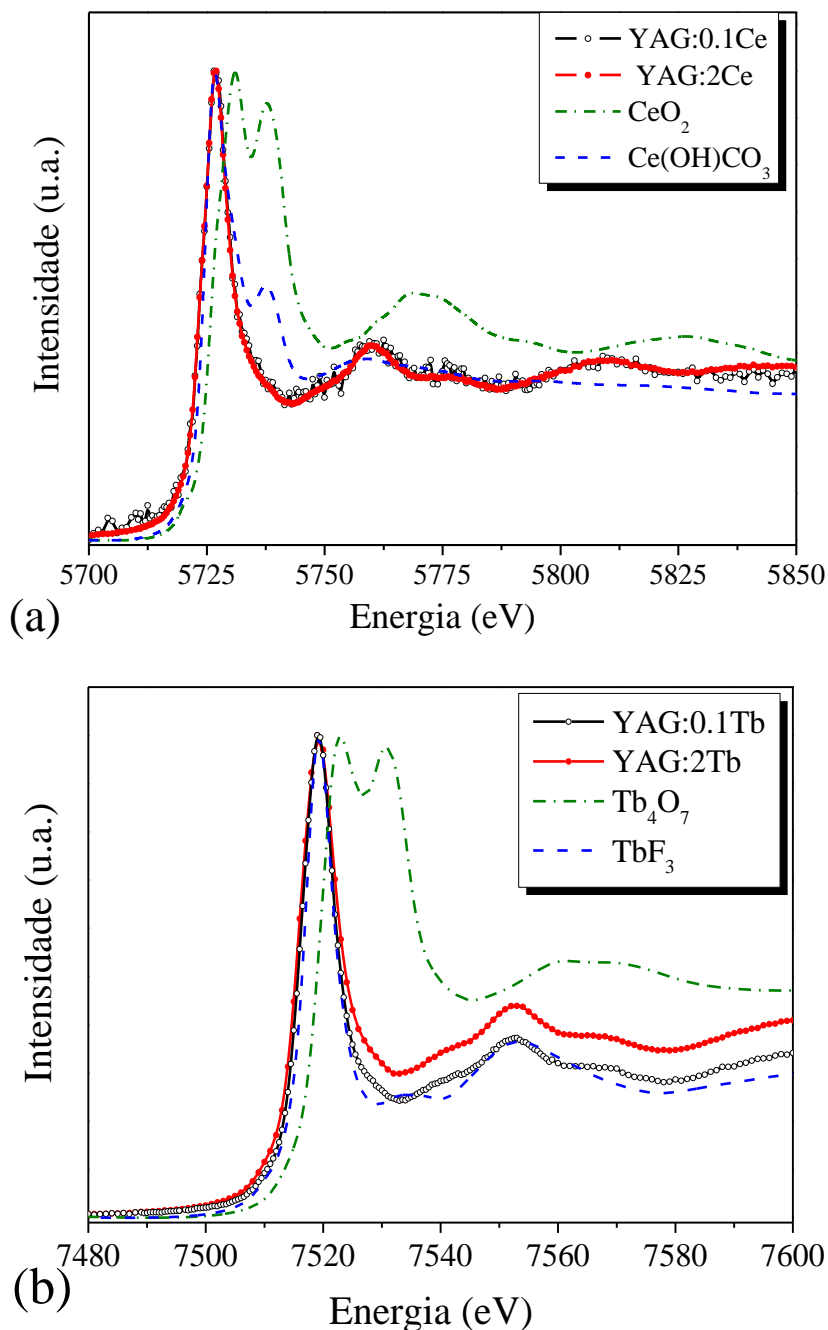


Figura 4.39: Espectro XANES das amostras de YAG:Ce (a) e YAG:Tb (b).

Nas Figura 4.40a e 4.40b são mostradas as funções de distribuição radial  $\chi(R)$  para as amostras de YAG:Ce e YAG:Tb, respectivamente, obtidas a partir da transformada de Fourier do espectro de EXAFS no espaço  $k$ . Embora não forneça exatamente a distância entre o elemento absorvedor e as camadas de coordenação, os picos observados no diagrama de  $\chi(R)$

são proporcionais a estas distâncias e sua intensidade é proporcional à ordem local da estrutura cristalina [121]. Para as amostras dopadas com Ce (Figura 4.40a) foi observado que tanto as distâncias entre os íons de cério quanto aos seus primeiros vizinhos praticamente não sofrem variação com o aumento da concentração do dopante. Este mesmo comportamento já havia sido observado por George et al. [45]. Para as amostras dopadas com Tb (Figura 4.40b) também não foi observada mudança considerável na distância entre o Tb e seus primeiros vizinhos, porém há um aumento na desordem local à medida que a concentração de térbio aumenta.

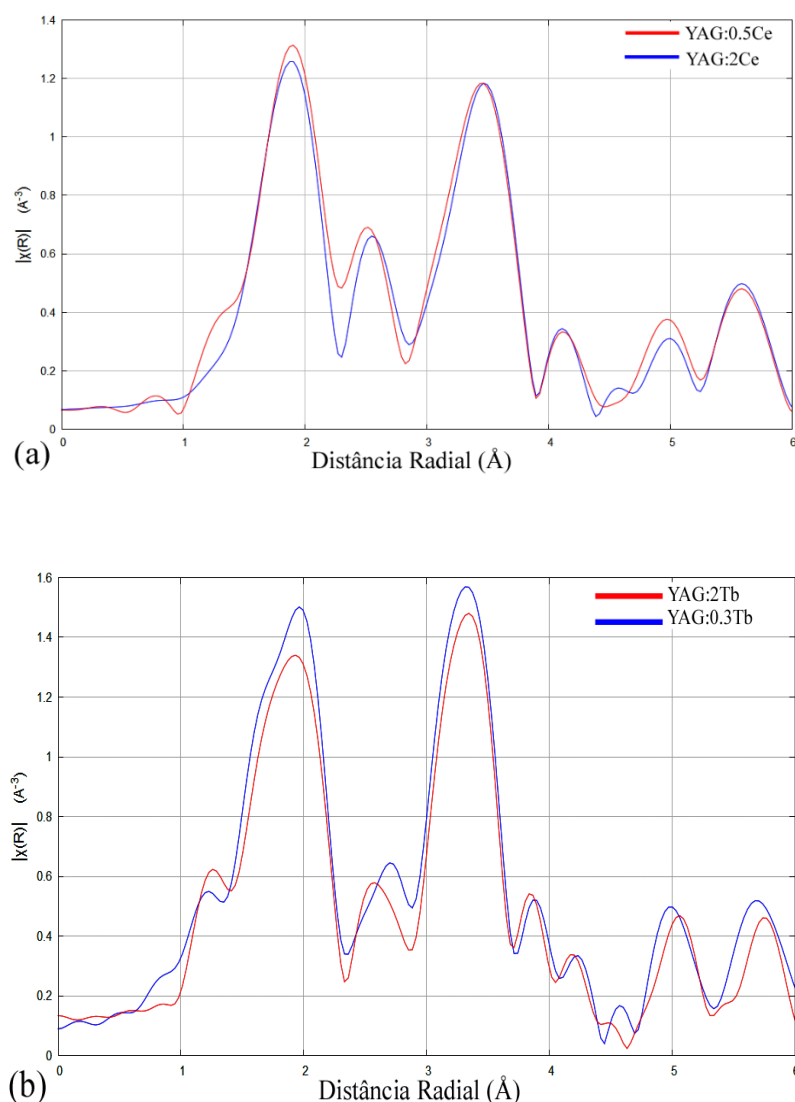


Figura 4.40: Distribuição radial de átomos em torno do Ce (a) e do Tb (b) mostrando as primeiras esferas de coordenação.

Na Figura 4.41 são apresentados, respectivamente, os espectros de XANES e as funções de distribuição radial  $\chi(R)$  das amostras de YAG:Eu. Na Figura 4.41a também são apresentados os espectros de XANES dos padrões do  $\text{Eu}^{2+}$  (EuS) e do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) que possuem características distintas com picos principais respectivamente centrados em 6974,5 eV e em

6982,5 eV (posições indicadas na Figura 4.41a). Como pode ser observado, as cerâmicas apresentam predominância do  $\text{Eu}^{3+}$  e um ombro em torno de 6975 eV, identificado como devido à presença de  $\text{Eu}^{2+}$ , porém em pequena quantidade. Como discutido anteriormente, o ambiente redutor devido a sinterização a laser causou uma redução do  $\text{Eu}^{3+}$  para o  $\text{Eu}^{2+}$ . Além disso, é possível observar que o ombro no espectro XANES devido ao estado divalente do európio torna-se mais proeminente para menores concentrações, ou seja, a medida que a concentração de európio aumenta fica mais difícil reduzi-lo. Isso ocorre provavelmente devido a difícil acomodação do  $\text{Eu}^{2+}$  na rede do YAG por causa do tamanho do seu raio iônico ( $R_{\text{Eu}^{2+}}=1.25 \text{ \AA}$ ) comparado com os demais íons da rede hospedeira. Adicionalmente, por meio das funções de distribuição radial  $\chi(R)$  das amostras YAG:0.1Eu e YAG:2Eu (Figura 4.41b) foi possível observar uma mudança na vizinhança do európio em função da concentração de Eu. Foi observado que a distância entre o íon de Eu e seus primeiros vizinhos diminuiu com o aumento da concentração. Este comportamento também foi observado no refinamento Rietveld (Seção 4.3) e, portanto, pode-se afirmar que há uma contração da célula com a concentração de európio. Também foi observado uma mudança na ordem local, consequentemente diminuição da simetria, à medida que a concentração de Eu aumenta. Comportamento esse também observado por meio de medidas de fotoluminescência.

Na seção 4.4.2 foi visto que os espectros de excitação fotoluminescente (Figura 4.34) das cerâmicas de YAG:Eu apresentaram, além das típicas transições do  $\text{Eu}^{3+}$ , bandas características do  $\text{Eu}^{2+}$  em torno de 340 nm e 460 nm. Quando as cerâmicas foram excitadas nestes comprimentos de onda foi observado uma banda de emissão em torno de 540 nm e 575 nm, respectivamente. A presença de duas bandas de emissão devido ao  $\text{Eu}^{2+}$  está ligada a ocupação do európio em dois sítios não equivalentes. Supondo que o európio entre no sítio do ítrio (caso mais provável), deveria haver somente uma banda de emissão pois só há um sítio equivalente. Entretanto, como foi observado, há a presença de duas bandas de emissão que estão relacionadas com a emissão do  $\text{Eu}^{2+}$ . Dong e Lu estudaram a estrutura de diversos materiais de estrutura do tipo granada ( $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ) usando a técnica de EXAFS e concluíram que em cada célula unitária pelo menos dois átomos A trocam de posição com dois átomos B e isso gera uma pequena distorção na célula [122]. Shen et al. usaram técnicas de espectroscopia seletiva para estudar a estrutura local do  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz de cristais de YAG. Foi observado que deve haver pelo menos quatro centros primários que podem influenciar a emissão do európio. Um desses é o sítio regular do Eu, ou seja, ele entrando no sítio do ítrio ( $\text{Eu}_Y$ ), e os demais associados com três posições não equivalente dos vizinhos mais próximos dos pares  $\text{Eu}_Y\text{-Y}_{\text{Al}}$  com diferentes distâncias interiônicas. A presença de defeitos desse tipo, chamado defeito anti-sítio, é comum

em cristais de YAG devido as altas temperaturas utilizadas para o crescimento dos cristais. Porém, em cerâmicas tem sido observada uma acentuada diminuição devido provavelmente a menor temperatura usada para obter o corpo cerâmico com relação aos cristais [123]. No entanto, neste trabalho foi usada uma técnica de sinterização que permite alcançar altas temperaturas e permite um rápido resfriamento o qual possibilita congelar estados metaestáveis. Dessa forma, é possível que estes supostos defeitos sejam a origem da presença das duas bandas relativas ao  $\text{Eu}^{2+}$  e também tenham sido a causa, ou tenham influenciado indiretamente na diminuição da simetria local do európio no estado trivalente.

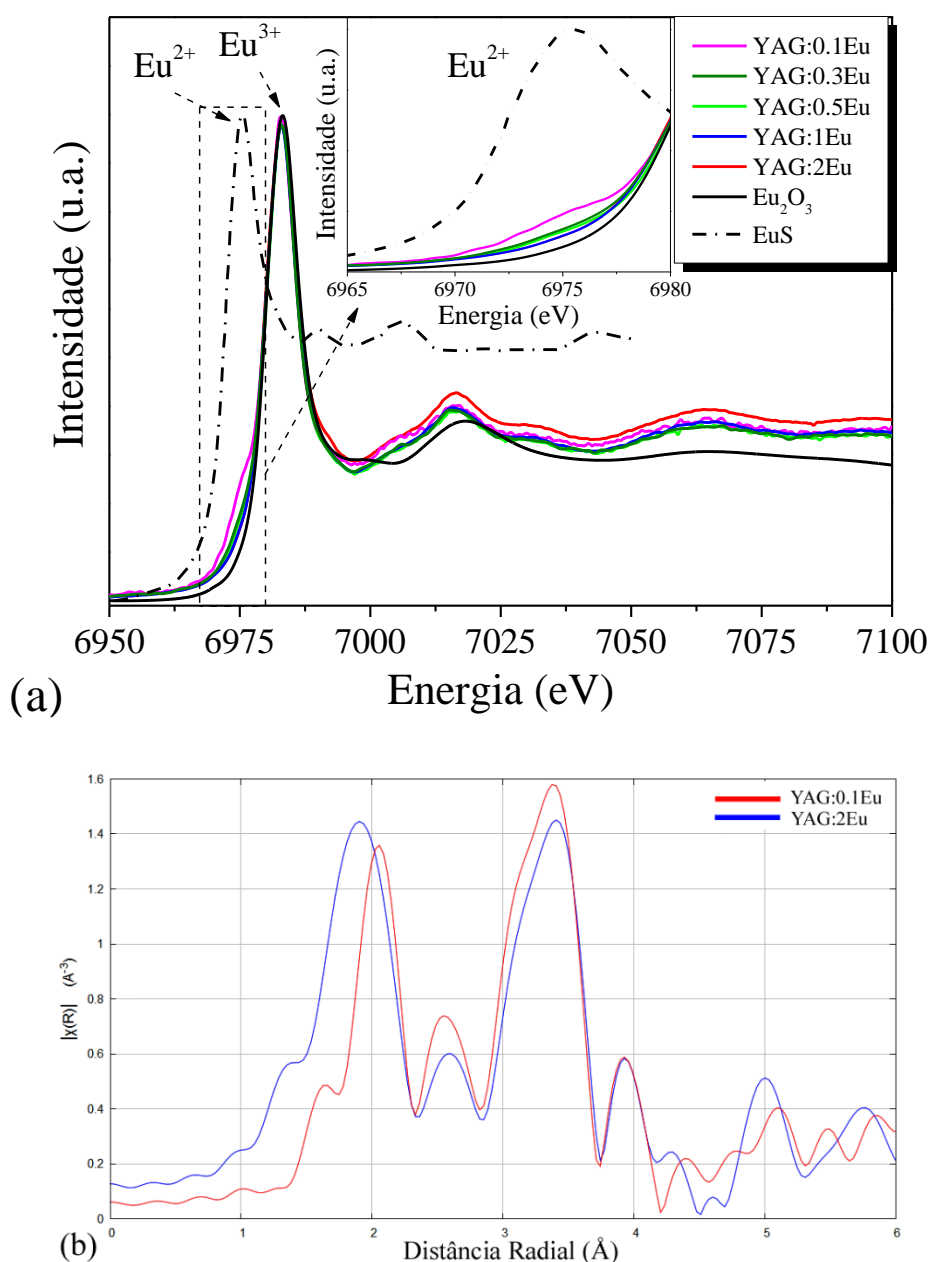


Figura 4.41: Espectro XANES das cerâmicas de YAG:Eu (a) e distribuição radial de átomos em torno do Eu mostrando as primeiras esferas de coordenação (b).

Finalmente, por meio das análises dos espectros de absorção de raios X foi possível verificar que o processo de sinterização a laser, apesar de muito rápido, não provocou grandes alterações estruturais na vizinhança e valências dos íons de Ce e Tb na matriz do YAG. Por outro lado, nas cerâmicas de YAG:Eu foi observada a presença de európio na valência 2+, e foi verificado que houve uma mudança na simetria local do Eu, o que pode ter originado a presença de dois sítios não equivalentes ocupados pelo  $\text{Eu}^{2+}$ , como observado no espectro PL. Isto provavelmente está relacionado com a sinterização a laser já que o *quenching* térmico durante o resfriamento pode ter induzido um estado fora do equilíbrio termodinâmico gerando pequenas distorções na estrutura do YAG.

## *Capítulo 5*

### *Conclusões*

## 5 Conclusões

Inicialmente foram definidas condições de síntese de pós de YAG:Ce na estequiometria  $(Y_{0,995}Ce_{0,005})_3Al_5O_{12}$  pelo método dos precursores poliméricos. Os pós calcinados a 1000 °C/6h apresentaram fase majoritária do YAG com a presença de pequena quantidade da fase YAP. Após a calcinação a 1100 °C/2h e sinterização, usando a técnica de sinterização a laser, foi observada a presença de uma pequena quantidade da fase  $Al_2O_3$  que foi confirmada por meio de estudos de DRX e EDS. A causa da presença do  $Al_2O_3$  foi atribuída a um desvio de estequiometria nos reagentes utilizados.

O estudo desses pós com fase espúria foi importante, pois foram definidas as condições de sinterização a laser dos pós de YAG, levando em conta parâmetros como tempo de calcinação dos pós, taxa de aquecimento, e tempo de patamar. Para a otimização da técnica, foi desenvolvido um porta-amostra com uma depressão na região central que permitia o acondicionamento da amostra durante a sinterização. Este procedimento possibilitou diminuir o gradiente térmico entre as regiões de centro e borda viabilizando a obtenção de cerâmicas com alta densidade relativa (97%), distribuição homogênea de tamanho de grãos entre o centro e a borda e em tempos bastante curtos (~7 min) comparado com as técnicas de sinterização convencionais.

Em seguida foram produzidos pós na estequiometria  $(Y_{1-x}RE_x)_3Al_5O_{12}$  (RE= Ce, Eu, Tb e  $x=0,001, 0,003, 0,005, 0,01$  e  $0,02$ ) utilizando outros reagentes para tentar resolver o problema da fase espúria. Todos os pós apresentaram fase única após a calcinação a 1000 °C/2h, como observado por meio de medidas de DRX. Além disso, após a sinterização a laser os difratogramas de raios X mostraram fase única para todas as amostras e as cerâmicas apresentaram uma boa microestrutura com distribuição estreita de tamanhos de grãos (1,4 - 3,0  $\mu m$ ), como pôde ser visto por medidas de MEV. Isso foi confirmado através das medidas de transmitância e de densidade as quais mostraram que as densidades das cerâmicas possuíram valores entre 97 e 99% da densidade teórica. Além disso, foi visto por meio de medidas de fluorescência que não houve um erro grosseiro na estequiometria dos dopantes. Também foi observado, com o uso do refinamento Rietveld, que com o aumento da concentração de cério e térbio houve um aumento nos parâmetros de rede das amostras. Isso era esperado, já que esses íons possuem raio iônico maior que o  $Y^{3+}$ . Entretanto, as amostras com európio mostraram uma diminuição nestes parâmetros, e isso foi atribuído ao rápido resfriamento durante a sinterização.

As medidas de fotoluminescência mostraram que os espectros de excitação e emissão apresentaram as emissões características dos dopantes. As cerâmicas YAG:Ce apresentaram um deslocamento para o vermelho no espectro de emissão possivelmente devido a ocupação



desse íon em sítios com energia ligeiramente diferentes. As cerâmicas YAG:Tb mostraram que com o crescimento da quantidade de dopante houve o fenômeno de relaxação cruzada e o espectro de excitação teve uma pequena dependência na posição das bandas com a concentração de Tb. As amostras YAG:Eu apresentaram emissão característica do  $\text{Eu}^{3+}$  quando excitadas em 395 nm. Além disso, foi possível observar através da razão entre as intensidades ( $I_{590} / I_{608}$ ), que com o aumento da dopagem o Eu ocupava sítios cada vez menos simétricos. O espectro de excitação mostrou, além das transições características do  $\text{Eu}^{3+}$ , duas bandas que caracterizaram a presença de  $\text{Eu}^{2+}$  nas amostras. Quando excitado em 340 nm e em 460 nm, os espectros de emissão mostraram uma banda centrada em 540 nm e 575 nm, respectivamente. Essas bandas são características do  $\text{Eu}^{2+}$ , que possivelmente ocupam dois sítios diferentes na matriz. A presença do  $\text{Eu}^{2+}$  nas amostras foi resultado do ambiente redutor durante o processo de sinterização a laser.

Os espectros radioluminescentes das amostras mostraram, em geral, o mesmo comportamento observado nas medidas de fotoluminescência, exceto, a presença do  $\text{Eu}^{2+}$ . Também foi possível observar que somente as amostras dopadas com cério mostraram efeito de *quenching* por concentração.

As medidas de termoluminescência mostraram que o aumento da concentração de dopante resultou em um sinal TL menor, ou seja, houve uma diminuição na quantidade defeitos que contribuem para o armazenamento de carga.

Os espectros XANES mostraram que os íons Ce e Tb entraram na matriz no estado trivalente, enquanto que o Eu mostrou-se estar principalmente na forma  $\text{Eu}^{3+}$  com uma pequena quantidade de  $\text{Eu}^{2+}$ , e essa quantidade foi maior para menores concentrações de európio. Através dos espectros EXAFS foi observado que as cerâmicas YAG:Eu apresentaram uma diminuição na distância do Eu e seus primeiros vizinhos com a concentração do európio, e isso resultou uma diminuição nos parâmetros de rede do material e deve estar relacionado com a diminuição da simetria como observado pelas medidas de fotoluminescência. Essa mudança na estrutura local do Eu pode estar relacionada com o rápido resfriamento durante a sinterização a laser.

## ***Capítulo 6***

### ***Sugestões para trabalhos futuros***

## 6 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir listamos alguns pontos que consideramos essencial para dar continuidade a esse trabalho:

1. Sinterizar essas amostras usando o método convencional e comparar suas propriedades físicas com as sinterizadas a laser.
2. Fazer um estudo da estrutura local a partir do espectro de EXAFS, determinando a distância dos primeiros vizinhos e o número de coordenação dos íons dopantes.
3. Fazer um estudo dos parâmetros cinéticos ( $E$ ,  $\tau$ ,  $s$ ) utilizando a técnica de termoluminescência em baixas e altas temperaturas irradiando com diferentes fontes.
4. Por meio da técnica de termoluminescência em conjunto com o modelo proposto Dorenbos [124] fazer um estudo da natureza dos níveis eletrônicos na região proibida.

## ***Referências bibliográficas***

## Referências Bibliográficas

1. Blasse, G. and B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. 1994: Springer Berlin Heidelberg.
2. Hassanzadeh-Tabrizi, S.A., *Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method*. Advanced Powder Technology, 2012. **23**(3): p. 324-327.
3. Geusic, J.E., H.M. Marcos, and L.G. Van Uitert, *Laser Oscillations in Nd-doped Yttrium Aluminum, Yttrium Gallium and Gadolinium Garnets*. Applied Physics Letters, 1964. **4**(10): p. 182-184.
4. Ikesue, A., et al., *Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(4): p. 1033-1040.
5. Li, J., et al., *Optical properties of the polycrystalline transparent Nd:YAG ceramics prepared by two-step sintering*. Ceramics International, 2012. **38**: p. S649-S652.
6. Nishiura, S., et al., *Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED*. Optical Materials, 2011. **33**(5): p. 688-691.
7. Moszyński, M., et al., *Properties of the YAG:Ce scintillator*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1994. **345**(3): p. 461-467.
8. Li, J.-G., et al., *Well-sinterable  $Y_3Al_5O_{12}$  Powder from Carbonate Precursor*. Journal of Materials Research, 2000. **15**(07): p. 1514-1523.
9. Sharma, P.K., et al., *Properties of sol-gel derived YAG:Eu<sup>3+</sup> hierarchical nanostructures with their time evolution studies*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(3): p. 034309.
10. Frage, N., et al., *Effect of the spark plasma sintering (SPS) parameters and LiF doping on the mechanical properties and the transparency of polycrystalline Nd-YAG*. Ceramics International, 2012. **38**(7): p. 5513-5519.
11. Morita, K., et al., *Influence of Spark Plasma Sintering (SPS) Conditions on Transmission of  $MgAl_2O_4$  Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 2015. **98**(2): p. 378-385.
12. Macêdo, Z.S., *Sinterização a laser e caracterização física dos compostos  $Bi_4Ti_3O_{12}$  e  $Bi_4Ge_3O_{12}$* , in IFSC. 2003, Tese de Doutorado, IFSC: São Carlos.
13. Silva, R.S., *Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) sinterizadas a laser*, in Tese de Doutorado, IFSC. 2006, Universidade de São Carlos: São Carlos.

14. Macedo, Z.S., et al., *Radiation detectors based on laser sintered  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ceramics*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **218**(0): p. 153-157.
15. Wilhelm, B., V. Romano, and H.P. Weber, *Reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in Al-Codoped Silica Glasses Fabricated by the Sol-Gel Technique and  $\text{CO}_2$ -Laser Processing*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004. **32**(1-3): p. 259-262.
16. Sampaio, D.V., et al., *Translucent and persistent luminescent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$  ceramics*. Ceramics International, 2016. **42**(3): p. 4306-4312.
17. Furetta, C. and G. Kitis, *Models in thermoluminescence*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(7): p. 2277-2294.
18. McKeever, S.W.S., *Thermoluminescence of Solids*. 1985: Cambridge University Press.
19. Blasse, G., *Scintillator materials*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(9): p. 1465-1475.
20. Bizarri, G., *Scintillation mechanisms of inorganic materials: From crystal characteristics to scintillation properties*. Journal of Crystal Growth, 2010. **312**(8): p. 1213-1215.
21. Martin, N., *Scintillation detectors for x-rays*. Measurement Science and Technology, 2006. **17**(4): p. R37.
22. Derenzo, S.E., et al., *The quest for the ideal inorganic scintillator*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2003. **505**(1-2): p. 111-117.
23. Greskovich, C. and S. Duclos, *Ceramic scintillators*. Annual Review of Materials Science, 1997. **27**: p. 69-88.
24. Knoll, G.F., *Radiation detection and measurement*. 2000, New York: Wiley.
25. Randall, J.T. and M.H.F. Wilkins, *Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1945. **184**(999): p. 365-389.
26. Garlick, G.F.J. and A.F. Gibson, *The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors*. Proceedings of the Physical Society, 1948. **60**(6): p. 574.
27. May, C.E. and J.A. Partridge, *Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides*. The Journal of Chemical Physics, 1964. **40**(5): p. 1401-1409.
28. Milonni, P.W., J.H. Eberly, and I. Wiley. *Laser physics*. 2010.
29. Kannatey-Asibu, E. *Principles of laser materials processing*. 2009.
30. Steen, W.M. and J. Mazumder, *Laser material processing*. 2010, London; New York: Springer.

31. Ganz, D., et al., *Fast CO<sub>2</sub> laser firing of sol-gel SnO<sub>2</sub>:Sb coatings*. Journal of Materials Science Letters, 1997. **16**(13): p. 1233-1235.
32. Maciente, A.F., et al., *Surface crystallization of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase using a CO<sub>2</sub> laser source*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **306**(3): p. 309-312.
33. Okutomi, M., et al., *Sintering of new oxide ceramics using a high power cw CO<sub>2</sub> laser*. Applied Physics Letters, 1984. **44**(12): p. 1132-1134.
34. Ji, L. and Y. Jiang, *Dielectric and microstructure modification of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics by laser sintering*. Materials Letters, 2006. **60**(1): p. 86-89.
35. Silva, R.S. and A.C. Hernandez, *Laser sintering of BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained from nanometric powders*, in *Advanced Materials Forum Iii, Pts 1 and 2*, P.M. Vilarinho, Editor. 2006, Trans Tech Publications Ltd: Zurich-Uetikon. p. 1216-1220.
36. Macedo, Z.S. and A.C. Hernandez, *Laser sintering of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ferroelectric ceramics*. Materials Letters, 2002. **55**(4): p. 217-220.
37. Macedo, Z.S., et al., *Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(6): p. 1076-1081.
38. Oliveira, T.C.d., et al., *Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics*. Ceramics International, 2014. **40**(10, Part B): p. 16209-16212.
39. Santos, J.C.A., et al., *Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics*. Materials Letters, 2015. **160**: p. 456-458.
40. Zarzecka, M., et al., *YAG powder synthesis by the modified citrate process*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2–3): p. 593-597.
41. Tachiwaki, T., et al., *Novel synthesis of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) leading to transparent ceramics*. Solid State Communications, 2001. **119**(10–11): p. 603-606.
42. Xu, Y.-N. and W.Y. Ching, *Electronic structure of yttrium aluminum garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)*. Physical Review B, 1999. **59**(16): p. 10530-10535.
43. Blasse, G. and A. Bril, *A New Phosphor for Flying-Spot Cathode-Ray Tubes for Color Television: Yellow-Emitting Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Ce<sup>3+</sup>*. Applied Physics Letters, 1967. **11**(2): p. 53-55.
44. Autrata, R., et al., *A single crystal of YAG-new fast scintillator in SEM*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1978. **11**(7): p. 707.
45. George, N.C., et al., *Local Environments of Dilute Activator Ions in the Solid-State Lighting Phosphor Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(20): p. 3979-3995.
46. Ravichandran, D., et al., *Fabrication of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu thin films and powders for field emission display applications*. Journal of Luminescence, 1997. **71**(4): p. 291-297.
47. Li, G., et al., *Photoluminescence properties of YAG:Tb nano-powders under vacuum ultraviolet excitation*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **485**(1–2): p. 561-564.

48. De la Rosa-Cruz, E., et al. *Photoluminescence and thermoluminescence of YAG:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> nanocrystalline under UV-, X- and  $\beta$ -irradiation*. 2003.
49. Sekino, T. and Y. Sogabe, *Progress in the YAG Crystal Growth Techniqe for Solid State Lasers*. The Review of Laser Engineering, 1993. **21**(8): p. 827-831.
50. Zych, E. and C. Brecher, *Temperature dependence of host-associated luminescence from YAG transparent ceramic material*. Journal of Luminescence, 2000. **90**(3-4): p. 89-99.
51. Chaim, R., M. Kalina, and J.Z. Shen, *Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(11): p. 3331-3337.
52. Ru, Y., et al., *Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powder by homogeneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(15): p. 2903-2914.
53. Fujioka, K., et al., *Luminescence properties of highly Cr co-doped Nd:YAG powder produced by sol-gel method*. Journal of Luminescence, 2010. **130**(3): p. 455-459.
54. Fadlalla, H.M.H. and C.C. Tang, *YAG:Ce<sup>3+</sup> nano-sized particles prepared by precipitation technique*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **114**(1): p. 99-102.
55. Su, J., et al., *Phase transition, structure and luminescence of Eu:YAG nanophosphors by co-precipitation method*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **470**(1-2): p. 306-310.
56. Fu, Y.-P., S.-B. Wen, and C.-S. Hsu, *Preparation and characterization of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphors powders by combustion process*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **458**(1-2): p. 318-322.
57. Abrão, A., *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. 1994, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro.
58. Cotton, S.A., *Lanthanide and actinide chemistry*. 2006, Chichester, England; Hoboken, NJ: Wiley.
59. Wybourne, B.G., *Spectroscopic properties of rare earths*. 1965, New York: Interscience Publishers.
60. Atwood, D.A., *The rare earth elements : fundamentals and applications*. 2012.
61. Pechini, P.M., *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. 1967.
62. Belyakov, A.V. and N.A. Kulikov, *Production of nanopowders of yttrium-aluminum garnet by the Pechini method*. Refractories and Industrial Ceramics, 2011. **52**(1): p. 61-62.



63. Quinelato, A.L., et al., *Synthesis and sintering of  $ZrO_2$ - $CeO_2$  powder by use of polymeric precursor based on Pechini process*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(15): p. 3825-3830.
64. Speyer, R.F., *Thermal analysis of materials*. 1994, New York: Marcel Dekker.
65. Gabbott, P., *Principles and applications of thermal analysis*. 2008, Oxford; Ames, Iowa: Blackwell Pub.
66. Kang, S.J.L., *Sintering densification, grain growth, and microstructure*. 2005, Amsterdam; Boston; London: Elsevier Butterworth-Heinemann.
67. Coble, R.L., *Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(5): p. 787-792.
68. Smart, L. and E. Moore, *Solid state chemistry : an introduction*. 2005, Boca Raton: CRC Press.
69. Brundle, C.R., C.A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization surfaces, interfaces, thin films*. 1992, Boston; Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann ; Manning.
70. Rietveld, H., *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallographica, 1967. **22**(1): p. 151-152.
71. Pecharsky, V.K. and P.Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. 2005, New York: Springer.
72. Snyder, R., *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. 2012: Wiley-Interscience.
73. Young, R.A., *The Rietveld method*. 1993, [Chester, England]; Oxford; New York: International Union of Crystallography ; Oxford University Press.
74. Toby, B.H., *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?* Powder Diffraction, 2006. **21**(01): p. 67-70.
75. A.C. Larson, R.B.V.D., *General Structure Analysis System*. 2004: Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748
76. Goldstein, J., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2003, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
77. Zhou, W. and Z.L. Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications*. 2007, New York; London: Springer.
78. E-112, A., *Standard test methods for determining average grain size*. 2010, ASTM International USA.
79. Kaufmann, E.N., *Characterization of materials*. 2003, Hoboken, NJ: John Wiley and Sons.

80. Severin, K.P., *Energy dispersive spectrometry of common rock forming minerals*. 2004, Dordrecht; Boston: Kluwer Academic.
81. Suárez, M., et al., *Sintering to Transparency of Polycrystalline Ceramic Materials*. 2012: INTECH Open Access Publisher.
82. Schnohr, C.S. and M.C. Ridgway. *X-ray absorption spectroscopy of semiconductors*. 2014.
83. KELLY, S.D., D. HESTERBERG, and B. RAVEL, *Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy*, in *Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods*, A.L. Ulery and L. Richard Drees, Editors. 2008, Soil Science Society of America: Madison, WI. p. 387-463.
84. Newville, M., *Fundamentals of XAFS*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2014. **78**(1): p. 33-74.
85. Newville, R., *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. Journal of Synchrotron Radiation.
86. Singh, R., et al., *Preparation and characterization of nanocrystalline Nd-YAG powder*. Materials Letters, 2007. **61**(3): p. 921-924.
87. Carvalho, J.F., et al., *Synthesis of YAP nanopowder by a soft chemistry route*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(12): p. 2511-2515.
88. Veroneze, T., *Desenvolvimento de metodologia para a produção de nanopartículas de Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) de tamanhos médios diferenciados*, in *Dissertação de Mestrado, Ciência e Engenharia de Materiais*. 2011, Universidade de São Paulo: São Carlos.
89. Liu, B., et al., *Diffusion-controlled solid-state reactive sintering of Nd:YAG transparent ceramics*. Ceramics International, 2015. **41**(9, Part A): p. 11293-11300.
90. Li, Y., et al., *Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **502**(1): p. 225-230.
91. Li, J., et al., *Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of Cr,Nd:YAG transparent ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **515**: p. 49-56.
92. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
93. Song, Y.H., et al., *Photoluminescence properties and synthesis of nano-sized YAG: Ce<sup>3+</sup> phosphor via novel synthesis method*. Current Applied Physics, 2012. **12**(2): p. 479-482.
94. Pan, Y.X., et al., *Correlation between structure variation and luminescence red shift in YAG:Ce*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **488**(2): p. 638-642.

95. Wei, N., et al., *Transparent Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic phosphors for white light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(6): p. 061902.
96. Setlur, A.A. and A.M. Srivastava, *On the relationship between emission color and Ce<sup>3+</sup> concentration in garnet phosphors*. Optical Materials, 2007. **29**(12): p. 1647-1652.
97. Bachmann, V., C. Ronda, and A. Meijerink, *Temperature Quenching of Yellow Ce<sup>3+</sup> Luminescence in YAG:Ce*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(10): p. 2077-2084.
98. Cho, J.S., K.Y. Jung, and Y. Chan Kang, *Two-step spray-drying synthesis of dense and highly luminescent YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphor powders with spherical shape*. RSC Advances, 2015. **5**(11): p. 8345-8350.
99. Jung, K.Y. and H.W. Lee, *Enhanced luminescent properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> phosphor prepared by spray pyrolysis*. Journal of Luminescence, 2007. **126**(2): p. 469-474.
100. Di Bartolo, B., *Luminescence of inorganic solids*. 2012: Springer Science & Business Media.
101. Young Park, J., et al., *Solvothermal synthesis and luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>-doped gadolinium aluminum garnet*. Journal of Luminescence, 2010. **130**(3): p. 478-482.
102. Chen, L., et al., *Charge deformation and orbital hybridization: intrinsic mechanisms on tunable chromaticity of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> luminescence by doping Gd<sup>3+</sup> for warm white LEDs*. Scientific Reports, 2015. **5**: p. 11514.
103. Liu, Q., et al., *Preparation and properties of transparent Eu:YAG fluorescent ceramics with different doping concentrations*. Ceramics International, 2014. **40**(6): p. 8539-8545.
104. Yang, H.K., et al., *Photoluminescence investigations of YAG:Eu nanocomposite powder by high-energy ball milling*. Current Applied Physics, 2009. **9**(2, Supplement): p. e86-e88.
105. Mączka, M., et al., *Low-temperature synthesis, phonon and luminescence properties of Eu doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) nanopowders*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **143**(3): p. 1039-1047.
106. Courrol, L.C., et al., *Optical detection of Eu<sup>3+</sup> sites in Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup>*. Radiation Effects and Defects in Solids, 1995. **135**(1-4): p. 81-84.
107. Kolesnikov, I.E., et al., *Eu<sup>3+</sup> concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles*. Optical Materials, 2014. **37**(0): p. 306-310.
108. Bettinelli, M., et al., *Luminescence spectroscopy of Eu<sup>3+</sup> in Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*. Journal of Luminescence, 2011. **131**(5): p. 1026-1028.
109. Trofimov, A.N., M.A. Petrova, and M.V. Zamoryanskaya, *Cathodoluminescence properties of yttrium aluminum garnet doped with Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions*. Semiconductors, 2007. **41**(5): p. 512-515.

110. Trofimov, A.N. and M.V. Zamoryanskaya, *Characterization of radiative centers in wide-band-gap materials by local cathodoluminescence by the example of europium-doped YAG*. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2009. **3**(1): p. 15-20.
111. Sugiyama, M., et al., *Basic study of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped garnet ceramic scintillator produced by spark plasma sintering*. Optical Materials, 2012. **35**(2): p. 222-226.
112. Chen, S., et al., *Spectroscopic properties of transparent  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  ceramics*. Optical Materials Express, 2013. **3**(12): p. 2022-2027.
113. Zhu, Q.Q., et al., *Synthesis of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$  Phosphor by a Facile Hydrogen Iodide-Assisted Sol–Gel Method*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(3): p. 701-703.
114. Silveira, L.G.D., et al., *Processing and luminescence properties of  $\text{Ce}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Eu}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramics for white-light applications*. Materials Letters, 2012. **89**: p. 86-89.
115. De la Rosa, E., et al., *Thermoluminescence properties of undoped and  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  doped YAG nanophosphor under UV-, X- and  $\beta$ -ray irradiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007. **255**(2): p. 357-364.
116. Kurrey, M.S., et al., *Thermoluminescence investigations of sol–gel derived and  $\gamma$ -irradiated rare earth (Eu and Nd) doped YAG nanophosphors*. Journal of Luminescence, 2015. **164**: p. 94-98.
117. Wu, Y., et al., *Origin of improved scintillation efficiency in  $(\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  multicomponent garnets: An X-ray absorption near edge spectroscopy study*. APL Mater., 2014. **2**(1): p. 012101.
118. Peter, A.T., et al., *Soft synthesis and vacuum ultraviolet spectra of  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  nanocrystals: reassignment of  $\text{Ce}^{3+}$  energy levels*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(21): p. 216213.
119. Jianjun, X., et al., *X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Valence State of Ce in Polycrystalline  $\text{Ce}:\text{LuAG}$  Films*. Nuclear Science, IEEE Transactions on, 2014. **61**(1): p. 428-432.
120. Wang, Y.H., J.C. Zhang, and X. Guo, *Effect of  $\text{Tb}^{4+}$  on VUV Excited Photoluminescence of Hydrothermally Derived  $\text{YBO}_3:\text{Tb}$* . Electrochemical and Solid-State Letters, 2006. **9**(4): p. H26-H29.
121. Chadwick, A.V. and S.L.P. Savin, *EXAFS study of nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  samples prepared by sol–gel and ball-milling routes*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **488**(1): p. 1-4.
122. Dong, J. and K. Lu, *Noncubic symmetry in garnet structures studied using extended x-ray-absorption fine-structure spectra*. Physical Review B, 1991. **43**(11): p. 8808-8821.

123. Zorenko, Y., et al., *Luminescence properties of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  nanoceramics*. Journal of Luminescence, 2011. **131**(1): p. 17-21.
124. Dorenbos, P., *Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003. **15**(49): p. 8417.

### Artigos científicos publicados durante o período

1. SAMPAIO, D V; **SANTOS, J C A**; REZENDE, M V DOS S; VALERIO, M E G; SILVA, R S. Influence of calcium substitution on defect disorder in barium titanate by atomistic simulation. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering (Print)*, v. 24, p. 015001, 2016.
  
2. JESUS, L.M.; **SANTOS, J.C.A.**; SAMPAIO, D.V.; BARBOSA, L.B.; SILVA, R.S.; M'PEKO, J.-C.. Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  electroceramics: (micro) structures, phase development and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 654, p. 482-490, 2016.
  
3. SAMPAIO, D.V.; SOUZA, N.R.S.; **SANTOS, J.C.A.**; SILVA, D.C.; FONSECA, E.J.S.; KUCERA, C.; FAUGAS, B.; BALLATO, J.; SILVA, R.S.. Translucent and persistent luminescent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$  ceramics. *Ceramics International*, v. 42, p. 4306-4312, 2016.
  
4. SILVA, M.S.; SOUZA, S.T.; SAMPAIO, D.V.; **SANTOS, J.C.A.**; FONSECA, E.J.S.; SILVA, R.S.. Conductive atomic force microscopy characterization of PTCR- $\text{BaTiO}_3$  laser-sintered ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, p. 1385-1389, 2016.
  
5. **SANTOS, J.C.A.**; SILVA, E.P.; SAMPAIO, D.V.; SOUZA, N.R.S.; ALVES, Y.G.S.; SILVA, R.S.. Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics. *Materials Letters (General ed.)*, v. 160, p. 456-458, 2015.
  
6. OLIVEIRA, TIAGO CORDEIRO DE; SILVA, MARCELO SOUZA DA; JESUS, LILIAN MENEZES DE; SAMPAIO, DAVID VIEIRA; **SANTOS, JERRE CRISTIANO ALVES DOS**; SOUZA, NATALILIAN ROBERTA DA SILVA; SILVA, RONALDO SANTOS DA. Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics. *Ceramics International*, v. 40, p. 16209-16212, 2014.